高等学校教材

山东省教学成果二等奖

简明结构化学教程

夏少武 编著

化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教学用书

简明结构化学教程

夏少武　编著

(京)新登字039号

图书在版编目(CIP)数据

简明结构化学教程/夏少武编著.—北京:化学工业出版社,1995.5

高等学校教学用书

ISBN 7-5025-1507-0

Ⅰ.结…　Ⅱ.夏…　Ⅲ.结构化学-高等学校-教学参考资料　Ⅳ.O641

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第03165号

出版者　化学工业出版社(北京市朝阳区惠新里3号)

社长　俸培宗　　总编辑　蔡剑秋

发　行　新华书店北京发行所

印　刷　北京东华印刷厂印刷

装　订　雪丽装订厂装订

版　次　1995年5月第1版

印　次　1995年5月第1次印刷

开　本　850×1168 1/32

印　张　10 3/4

字　数　295千字

印　数　1--2,600

定　价　8.80元

前　　言

结构化学，主要是研究原子、分子和晶体结构以及结构与性能之间相互关系的一门基础科学。近几十年，这门科学获得迅速发展，结构化学观点不仅渗透到化学各个分支学科领域，同时在材料、矿冶、地质等技术科学中也得到应用。

自 1978 年化工类及有关专业开设结构化学课以来，还没有看到一本适合工科院校教学要求的教材。考虑到工科院校的培养方向，笔者根据自己十余年的教学体会，编写了这本书。

本书在内容的选材上突出了实用性。选择了化学键理论（三、四、五章）、分子光谱（七章）、晶体化学（八章）等为主要内容；使学生通过对化学键理论的学习，为深入学习有关的知识打下基础；通过对分子光谱的学习，为应用红外、紫外——可见光谱对物质进行定性定量分析打下基础；通过对晶体组成结构与性能之间关系的学习，为催化、材料科学的学习打下基础。考虑到物质的物理性质在工程中应用较多，还编写了分子的物理性质及弱化学键一章（六章）。其他章节的介绍都是为以上内容服务的。如第一章只讲清楚本书所必需的量子力学基础知识；第二章主要介绍构成化学键的基石——原子轨道。关于分子对称性，考虑化工类专业特点及时数限制则不予以介绍。至于点群，则在晶体学点群中简单讲述。每章最后一节为基本例题解。章末附有习题，便于学生学习。

本书的编写始终遵循理论来自实践又指导实践的原则。因此在讲述一些重要理论时，都要介绍理论的实验基础，并讲述理论在具体问题上的应用。

本书所介绍的基本概念、基本原理要求清晰准确。考虑工科院校课程设置多，学生阅读时间较少，因此对认为应该介绍的内容，力争作到较详细地叙述，多利用一些图表说明。文字要求深入浅出，尽量使学生不感到内容抽象难懂，便于读者自学。

笔者认为一本大学教材，不仅要介绍知识，而且要适当地介绍思考问题的方法。因此，在编写此书时对这一点作了初步尝试，即在讲述某些科学家的工作时，适当地介绍其创造性的思维方法，目的是培养学生用微观结构的观点和方法来分析、解决化学问题的能力。

结构化学所介绍的理论内容较深，开始学习有一定难度，尤其第一章量子力学基础知识，它是本书的难点。根据多年的教学体会，以戴维逊-革末电子衍射实验为中心讲述电子的波粒二象性，阐明德布罗意波的统计解释；以假设形式介绍量子力学基本原理，是比较成功的。

本书主要是为 40 学时左右的选修课、60 学时左右的必修课编写的。对于有“*”的标题，40 学时选修课可不讲；对有“*.*”的标题，根据教学情况可讲部分内容。对于 60 学时必修课，则可考虑讲授本书的绝大部分内容。

对于本书内容，曾在 1994 年 7 月青岛化工学院召开的“工科（师范）结构化学教学研究讨论会”上讨论过，代表们提出许多有益的建议。特别要感谢南开大学赵学庄教授；福州大学陈天明教授；哈尔滨工业大学徐崇泉教授；北京化工大学曹维良教授；西北轻工业学院李临生教授；广东工学院黄柳书副教授；华东理工大学马树人副教授；辽阳石油化工高等专科学校田春云、李昼副教授等提出的宝贵意见，作者根据这些意见对本书进行了修改和补充。

在此，还要特别感谢邓丛豪院士，他那献身于科学与教育事业的精神催人前进，是他使笔者对量子化学的学习深入了一个层次，进而走向科研之路，因此才有可能编写出本书。

由于本人水平有限，书中的缺点和错误，敬请读者批评指正。

夏少武
1994.6 于青岛

目　　录

第一章　量子力学基础知识

结构化学的主要任务是研究原子、分子和晶体的微观结构，探索物质的结构与性能之间的关系，并研究测定分子和晶体结构的实验方法，以培养学生用微观结构的观点和方法来分析、解决化学问题。

量子力学是研究微观粒子（简称粒子，指分子、原子、电子等 10^{-10}m 的粒子）运动规律的理论，是深入探讨物质结构及其性能关系的理论基础。因此化学中所遇到的原子、分子结构问题需要依据量子力学基本原理。本章内容是学习本书必备的基础知识。

一、量子力学实验基础

量子力学的实验基础是实物粒子的波粒二象性。人们首先发现光的波粒二象性，随后又发现了实物粒子具有波粒二象性。

1. 光的波粒二象性

量子力学起源于光的量子理论。

大量实验事实，如干涉、衍射和偏振等现象中，光表现出波动性。电磁场理论认为光是电磁波。另外在光的发射、吸收、散射等现象中，光又表现出粒子性。分析这些实验结果，可以归纳为，凡是在与光传播有关的过程中，光表现为波动性；凡是在光与物质有相互作用的过程中，光表现为粒子性。光具有双重性质，即波粒二象性。这种双重属性，不是在同一种现象中呈现出来，有些现象中光以波动性出现，另一些现象中光又以粒子性出现。

光的波粒二象性，深刻地反映在光的能量与动量关系式中：

$$E=h\nu \tag{1-1}$$

$$p=\frac{h}{\lambda} \tag{1-2}$$

式中　h——普朗克（Planck）常数，$h=6.6262\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$。

上式等号左边的能量 E 和动量 p 体现了光的粒子性质，等式右边的频率 ν 和波长 λ 体现了光的波动性质，两者通过普朗克常数联系起来，普朗克常数是微观领域中非常重要的常数。

2. 实物粒子的波粒二象性

在相对论力学中，运动速度等于零的物体的质量，称为静止质量。光子总是按光速 $c=2.998\times10^{8}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$运动，所以光子静止质量为零。电子、原子、分子等实物粒子的静止质量不为零，凡是静止质量不为零的粒子称为实物粒子。实物粒子属于微观粒子。

（1）德布罗意波

关于光的波粒二象性的认识，人们首先发现了它的波动性，又发现了粒子性；但是对于实物粒子，如电子、原子、分子等，其粒子性早已被人们所了解，它们是否存在着波动性呢？法国年轻物理学家德布罗意（de Broglie）认为，在历史上对光的研究曾经只看到光的波动性，而忽略了它的粒子性，那么在研究实物粒子的问题上，很可能发生相反的错误，即过分看重其粒子性，而忽视波动性。1923 年 9 月他以“波和粒子”为题在法国科学院《会议通报》上发表论文，提出任何运动着的物体，大至一个行星、一块砖头，小至一粒灰尘或一个电子，都应具有波动性。这种波被称为德布罗意波。对子质量为 m，运动速度为 v 的物体与波长 λ 的关系表述为

$$p=\frac{h}{\lambda} \tag{1-2}$$

式中动量 $p=mv$，通常 $v\ll c$（c 为光速）。这是有深远意义的假设。式（1-2）就是著名的德布罗意关系式。显然（1-2）等号左边的动量 p 体现了微粒的粒子性质，等式右边的波长 λ 体现了微粒的波动性质，两者通过普朗克常数 h 联系起来。

根据式（1-2）计算实物客体的波长。

一块石头的质量为 0.1kg，飞行速度 $1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$，德布罗意波的波长为：

$$\lambda=\frac{6.626\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}}{0.1\text{kg}\times1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}}=6.626\times10^{-33}\text{m}$$

这个波长 λ 与氢原子长度之比为$\frac{1}{10^{23}}$（数量级之比），因此宏观物体的波动性不会表现出来，而粒子性则是主要的，所以用经典力学来处理宏观物体运动状态是恰当的。

一个电子的质量 $m=9.110\times10^{-31}\text{kg}$，如果电子在电势差为 100V 的电场中运动，德布罗意波长为：

$$E=\frac{1}{2}mv^2=\frac{p^2}{2m} \qquad p=\sqrt{2mE}$$

代入式（1-2），则：

$$\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

已知电子电荷 $q=1.602\times10^{-19}\text{C}$，电子的能量 E 为：

$$\begin{aligned}E&=qV=1.602\times10^{-19}\text{C}\times100\text{V}\\&=1.602\times10^{-17}\text{J}\end{aligned}$$

因此，

$$\begin{aligned}\lambda&=\frac{6.626\times10^{-34}}{\sqrt{2\times9.110\times10^{-31}\times1.602\times10^{-17}}}\\&=1.226\times10^{-10}\text{m}\\&=122.6\text{pm}\end{aligned}$$

这个结果就大不相同了，122.6pm 差不多相当于 X 射线的波长（数量级为 100pm），故可显示波动性，并可以测量。

由此可以看出德布罗意波的波长与粒子的质量成反比。由于分子、原子、质子的质量都比电子的质量大得多，所以前者的波长要比电子的波长短得多。

（2）德布罗意波的实验证实

由实验来检验德布罗意波的正确性。

已知衍射现象是波动的基本特征之一，运动电子若具有波动性，应该发生衍射现象。要观察到波的衍射，要求所设障碍的线度（即狭缝）必须相当于或小于这个波的波长。当时德国科学家劳厄（Laue）发现，X 射线通过晶体时能够发生衍射（晶体相邻原子间的距离与 X 射线波长相当）。将运动电子通过晶体，能发生衍射现象。

戴维逊-革末，将在电场中加速到一定速度的电子束，投射到镍单晶体，观察到完全类似X射线被晶体衍射的图象，由图象求得的波长，同按公式（1-2）计算结果相符。

汤姆逊将一定速度的电子束，投射到金属箔片（多晶体），在照相底片上，得到的衍射图形是一系列明暗交替的同心环，如图1.1所见。这些底片，在世界上几所最大的物理实验室中受到仔细的检查，没发现任何疑点，由此德布罗意波被实验出色的证实了。

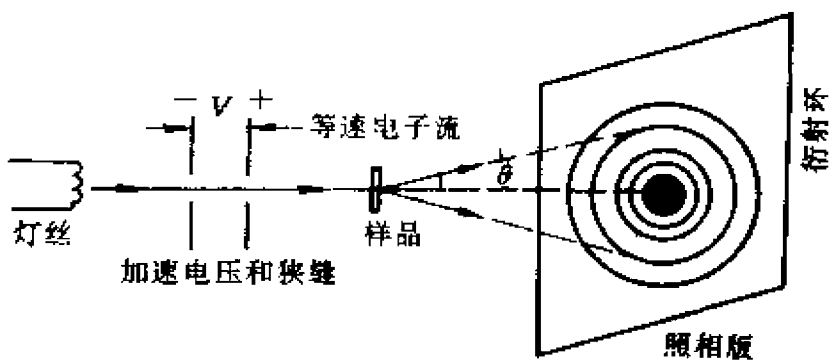


图1.1 电子衍射示意图

（NaCl粉末样品）

后来用中子、氦原子、氢分子等粒子流，也同样观察到衍射现象，而且都符合式（1-2）。肯定了德布罗意波的假设。这说明波粒二象性是微观粒子普遍具有的属性，它们彼此联系，相互渗透，在一定条件下又可互相转化，构成矛盾对立的统一体。

3. 德布罗意波的统计解释

实物粒子的波粒二象性，与光的波粒二象性一样是与经典的概念相违的。在经典物理中不具有波性的粒子，也不具有粒子性的波，波与粒子是无法统一在一起的。因此如何理解波粒二象性中波与粒子之间的关系，即德布罗意波的本质是什么，是人们急需了解的问题。

有一种观点认为波动是粒子本身产生出来的，有一个电子就有一个波动。因此当一个电子通过晶体时，就应当在照相底片上显示出一个完整的衍射图形。而事实上，在底片上显示出来的仅仅是一个点，无衍射图形。说明这种看法是不正确的。同时这一事实，也再次维护了电子是不可分割的整体，从来没有测量到电子的一部分。

另一种观点认为波是一群粒子组成的，衍射图形是由组成波的电子相互作用的结果。其根据是在电子衍射实验中，当入射电子很少时，照相底片上仅出现一些斑点，仿佛看不出什么规律来；只有入射很强的电子流时，才能在底片上很快出现衍射图形。为了检验这种观点，实验时把电子束的强度减弱，直到平均较长的一段时间内（例如电子的飞越时间的 3×10^{4} 倍）才有一个电子通过晶体，即电子逐个的射出，不可能有两个或两个以上的电子同时通过晶体，但是经过足够长的时间，在底片上也显示出同样的衍射图形。既然电子单个射出，电子间无相互作用，也发生了衍射，说明电子的波动性不是电子之间相互作用的结果。

通过以上分析可以得出：用较强的电子流，在较短时间内得到电子衍射图形；而用很弱的电子流，只要有足够长的时间，也可以得到同样的衍射图形。这一实验结果说明电子的波动性，不是电子间相互作用的结果，也不是单一电子的波动行为，而是许多电子在同一实验中的统计结果。

德布罗意波是与粒子的统计规律联系在一起的。分析电子的衍射图形，并从"粒子"与"波动"这两个观点去解释实验结果即可说清这个问题。对于同一状态，大量粒子而言，在照相底片上能够看到有亮环、黑环和发灰的地区（照片上则正相反）。从"粒子"观点来看，底片上亮环处表明有较多电子到达，灰区有较少的电子到达，而黑环处几乎无电子到达；按"波动"的观点来看，亮环处表明波的强度大，灰区表明波的强度弱，而黑环处波的强度几乎为零。这就是说，在波的强度弱的地方，粒子出现的数目少，在波的强度为零的地方，粒子几乎不出现。

上述解释虽然不能准确给出一个电子每次到达底片的某一地方，但却显示了一定规律性：就是到达亮环处的机会多，到达灰区机会少，到达黑环处几乎为零；即对一个粒子而言，波强度大的地

方，粒子出现的几率大，强度小的地方，粒子出现的几率小。也就是说，波的强度反映了粒子出现的几率的大小。波在空间任一点的强度（振幅绝对值的平方）和在该点找到粒子的几率成比例，因此，可以认为粒子的波动性与其统计性密切相关的，所以德布罗意波实质是几率波。这种统计解释是由玻恩（Born）于 1926 年首次提出的。

粒子的波动不同于经典波动，如：机械波（声波、水波）是质点的振动在媒质中的传播，电磁波是电场和磁场的振动在空间的传播，它们不具有粒子性。而实物粒子的波动性却给出波的强度与粒子出现几率大小的关系，表明波动与粒子是联系在一起的。实物粒子的“粒子性”，也不同于经典的“质点”。在经典力学中质点的位置、运动速度都能用确定值表示出来，质点通过与其相比拟的孔，也不会发生衍射，即不具有波动性。而实物粒子是有波粒二象性的。

实物粒子的粒子性与经典质点的不同，表明粒子的运动状态在指定时间时不能同时用坐标和动量准确地表示出来，而只能在空间某处给出几率的大小。

现今为大多数物理学家所接受的解释是：粒子的波是一种具有统计性的几率波，它决定着粒子在空间某处出现的几率，但出现时必须是一个粒子的整体，而且是集中在一个很小的区域内，因而表现为一个粒子。

*二、不确定关系

在经典力学中，宏观物体在任何时刻都有确定的位置和速度，即在 t 时，可以同时测准其位置与速度。因此宏观物体的运动状态，能够用坐标和速度的准确值表示出来。由于动量等于质量与速度之积，所以也可以用坐标和动量来描述运动状态。

粒子具有波粒二象性，具有完全不同于宏观物体的性质，显然，经典力学描述运动状态的方法，从根本上就不适用了。如果要用坐标和动量来表示粒子的状态，将会带来不准确性。因此海森堡（Heisenberg）于 1927 年提出了著名的“不确定关系”式（或称“测不准关系”式）：

$$\Delta x\Delta p_x \geqslant \frac{h}{4\pi}$$

$$\Delta y\Delta p_y \geqslant \frac{h}{4\pi}$$

$$\Delta z\Delta p_z \geqslant \frac{h}{4\pi} \tag{1-3}$$

式中　Δx——坐标 x 的不准确量（Δy、Δz 相似）；

Δp_x——动量 p_x 的不准确量（Δp_y、Δp_z 相似）。

有时，不确定关系式也可用 $\Delta x \cdot \Delta p_x \geqslant h$ 表示，因为 4π 值不大，$\frac{h}{4\pi}$ 与 h 相比数量级改变不大。

式（1-3）表明，粒子在某一方向的坐标不准确量和这个方向的动量分量不准确量的乘积永远大于或等于常数 $\frac{h}{4\pi}$。当试图提高坐标测量的准确度时，即 Δx 变小，则该方向的动量分量就愈不准确，即 Δp_x 增大；反之亦然。如果粒子的动量完全确定（$\Delta p_x \rightarrow 0$），则其坐标就完全不确定（$\Delta x \rightarrow \infty$），反过来也成立。总之，粒子的坐标和动量，不可能同时有确定的值（即 Δx 和 Δp_x 不能同时为零）。这就是经典力学坐标与动量概念应用到粒子时所受到的限制。

现举例说明，如何判断哪些物体其运动规律可用经典力学处理，哪些则必须用量子力学处理。

例 1.1　空气中的尘埃，设其质量 $m=10^{-15}$kg，与原子、电子相比，属于宏观物体，今设其坐标的不准确量 $\Delta x=10^{-5}$m，根据不确定关系式（1-3），

$$\Delta v_x=\frac{h}{4\pi m\Delta x}=\frac{6.6262\times10^{-34}}{4\times3.14\times10^{-15}\times10^{-5}}\approx5\times10^{-15}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

这个数值说明速度的不确定度比起尘埃的一般速度（约 0.1m·s⁻¹）完全可以忽略不计。因此，不确定关系式所加的限制失去了作用，即可以用经典力学的方法来描述尘埃的运动。由本例题可见，Δv 之所以很小，是因为尘埃的质量 m 相对于 h 太大了。对尘埃尚且如此，那么，对一般的宏观物体，更可以应用经典力学。

例 1.2　氢原子中的电子，其速度数量级约 10^6m·s^{-1}，已知电

子质量为 9.11×10^{-31}kg，它的坐标不准确量是原子的限度，即 $\Delta x\approx 10^{-10}$m，由不确定关系式可算出电子速度不准确量为：

$$\Delta v_x=\frac{h}{4\pi m\Delta x}=\frac{6.6262\times10^{-34}}{4\times3.14\times9.11\times10^{-31}\times10^{-10}}$$

$$\approx6\times10^{5}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

这个数值与电子本身的速度差不多了，显然是不能忽略的，因此原子或分子中的电子，不能有确定的坐标和动量，不能用经典力学来处理，而只能用量子力学的方法。

由不确定关系式可见，粒子的坐标和动量不可能同时有确定值，而是具有不准确量 Δx，Δp_x，这说明粒子不存在确定的运动轨道。因为一个准确的轨道要求同时有确定的坐标和动量。在经典力学中，只要知道了质点在初始时刻坐标和动量的确定值，原则上可以由牛顿方程求出任意时刻质点的坐标和动量的确定值，因而说质点沿某一轨道运动。对于粒子，从不确定关系式可知，它的坐标和动量不能同时有确定值，也就根本不存在什么"轨道"了。

不确定关系式是粒子波粒二象性的反映，是人们对粒子运动规律进一步的认识。不确定关系式给出了经典力学的适用范围，普朗克常数 h 是把经典理论与量子理论划分开来的重要物理常数。对任何具体问题，如果相对来说，h 可以忽略不计，则 Δx 与 Δp_x 在物理上就可以同时为零，经典理论就完全适用；如果 h 不可以忽视，就必须应用量子理论。

三、量子力学的基本假设

自然科学中的基本规律都不是由别的原理或公式推导出来的。而是根据大量的实践，经过归纳、抽象并以基本假设的形式提出来的。经典力学的牛顿三定律、热力学三定律，就是这样得到的。这些假设具有"公理"的性质，它们的正确性，在于由这些定律导出的结果与事实完全一致，而且得到了证实。

量子力学是描述粒子运动规律的基本理论。在发现粒子波粒二象性的基础上，并在光的波动理论与量子理论启发下，提出了量子

力学基本假设。几十年来由它得出的结论与预言同实验是完全一致的，证明了其正确性。下面介绍量子力学基本假设，有时简述得来的线索，切不要误以为是证明。

1. 态函数

宏观物体的运动状态，可用坐标和动量（或速度）来描写，有关其它力学量，如能量、角动量等，它们是坐标与动量的函数，当坐标和动量确定之后，其他力学量也就随之确定了。但是粒子具有波粒二象性，其波性是一种统计意义的波 —— 几率波。它表示在某一时刻，由波在某点（x，y，z）附近的强度，能够确定粒子出现在该点附近的几率大小，而不能确定粒子在什么时间到达什么地方，即不能用坐标与动量的确定值来描写粒子运动状态。因此粒子的运动状态，只能按几率波的特点来描写。不同时刻，不同地点粒子出现的几率是不一样的，因此，几率波应该是时间 t 和空间坐标（x，y，z）的函数，故将这个函数写作 ψ（x，y，z，t），称作态函数。

在光的电磁波理论中，光波是用电场强度 E（x，y，z，t）和磁场强度 H（x，y，z，t）来描述，光在某处的强度与该处的电场强度绝对值的平方 $|E|^2$ 或磁场强度绝对值的平方 $|H|^2$ 成正比。据此推论，认为几率波的强度应与态函数绝对值的平方 $|\psi(x,y,z,t)|^2$ 成正比。可是对几率波而言，态函数 ψ 本身却没有直接物理意义，因为从衍射实验不能直接测得 ψ 的值，能测量的是几率波的强度，即测定的是 $|\psi|^2$，因此，有实际物理意义的是态函数模的平方。这样就引出了量子力学的第一个基本假设。

假设 1

微观体系的状态可用态函数 ψ（x，y，z，t）来描写，它是时间 t 与体系所有粒子空间坐标的函数。粒子在某一时刻出现在空间某点的几率与态函数绝对值的平方成正比。

若对单个粒子体系进行测量，以 dW 表示在某一时刻 t 出现在空间一点（x，y，z）附近 $x\to x+dx$，$y\to y+dy$，$z\to z+dz$ 的小体积元 $d\tau=dxdydz$ 内的几率，则 dW 不仅与 $|\psi|^2$ 成正比，还与体积元 $d\tau$ 成正比，所以得到如下关系式：

$$dW = K|\psi|^2 d\tau$$

式中　K——比例系数。

$$\frac{dW}{d\tau} = K|\psi|^2 \tag{1-4}$$

$\frac{dW}{d\tau}$表示单位体积粒子出现的几率，称为几率密度，即粒子在空间某一点（x，y，z）出现的几率。如果令 $K=1$，则$|\psi|^2$ 表示在时间 t，出现在空间一点（x，y，z）的几率或在此点附近的几率密度。由此看出，只要给出态函数 ψ 的具体形式，在某一时刻 t，空间各点的几率就确定了，几率分布就确定了，即粒子的状态完全确定了。所谓粒子状态的确定，就是几率分布的确定。通常以几率密度之比 $\frac{\psi(x, y, z)^2}{\psi(x', y', z')^2}$来表示其分布，它给出空间各点几率密度的相对大小。

根据态函数的物理意义，可以引出态函数的一个很重要的性质，即将态函数 ψ 乘上一个常数 C（可以是复数），ψ 与 $C\psi$ 是描述同一状态的。虽然 $C^2|\psi|^2$ 给出的几率比$|\psi|^2$ 处大了 C^2 倍，但是粒子在空间各点出现的几率，也就是几率分布（相对比例）并没有变化，所以重要的是$|\psi|^2$ 在空间不同点的比值，即几率分布。量子力学中的几率波这一性质同经典概念中波的性质不一样。对于经典波，态函数乘上一个常数 C，意味着波的振幅改变了$|C|$倍，两者不代表相同的波。

态函数一般是复数，而$|\psi|^2$ 表示几率密度，它是大于零小于 1 的数，因此，要求$|\psi|^2=\psi^*\psi$，ψ^* 是 ψ 的共轭复数。因为几率密度不能是虚数，若 $\psi^*=a+ib$，则 $\psi=a-ib$，$\psi^*\psi=a^2+b^2$，得到的结果是实数，而且是正数。

（1）自由粒子的态函数

不受任何外场作用的粒子，即势能为零的粒子，称为自由粒子。因此自由粒子的动量 p 和能量 E 都是常数。由式（1-2）可见，同自由粒子相关波的频率 ν 和波长 λ 都是常数。这是平面波的特点。频率为 ν，波长为 λ 沿 x 方向传播的平面波用式（1-5）表示：

$$\psi = A\cos\left[2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right)\right] \tag{1-5}$$

将德布罗意关系式 $E=h\nu$、$\lambda=\frac{h}{p_x}$代入式（1-5），则得

$$\psi = A\cos\left[\frac{2\pi}{h}(xp_x - Et)\right] \tag{1-6}$$

式（1-6）不再是描述经典的平面波，而是描述自由粒子一维运动状态的德布罗意波。

利用欧拉（Euler）公式，

$$\exp[ix] = \cos x + i\sin x \tag{1-7}$$

则式（1-6）可写成复数形式：

$$\psi_x = A\exp\left[-\frac{2\pi i}{h}(Et - xp_x)\right] \tag{1-8}$$

式中　ψ_x 叫作自由粒子的态函数或德布罗意平面波。它描述的是恒定动量为 p_x、能量为 E 的自由粒子沿 x 方向的运动状态。

自由粒子在空间一点（x，y，z）的几率或该点附近的几率密度为自由粒子态函数模的平方：

$$\begin{aligned}|\psi(x, y, z, t)|^2 &= \psi^*\psi \\ &= A^*\exp\left[-\frac{2\pi i}{h}(Et - rp)\right] A\exp\left[\frac{2\pi i}{h}(Et - rp)\right] \\ &= |A|^2\end{aligned} \tag{1-9}$$

这是一个与时间、坐标无关的常数，所以德布罗意平面波表示这样一种状态，在空间任一点找到粒子的几率都相同，即坐标是完全不确定的。已知式（1-9）表示动量完全确定的自由粒子（$\Delta p_x=0$），根据不准定关系式（1-3），它的坐标应该是完全不确定的。显然这是一种极为特殊的情况，因为德布罗意平面波只能描述自由粒子的运动状态。当粒子受到外场作用时，就不再是自由粒子，其运动状态不能用平面波来描述，应该用较复杂的波来描述。这样，在不同时刻在空间不同点找到粒子的几率未必相同。

（2）定态态函数

不含时间的态函数称为定态态函数，用 ψ（x，y，z）表示，本课程主要讨论定态态函数。

2. 力学量与算符

在经典力学中宏观物体的运动状态，可用坐标和动量来描述，所谓确定的状态，是指坐标和动量同时有确定值。其他力学量（如动能、角动量、势能等）都可以看成是坐标和动量的函数。但是，在量子力学中，由于粒子的波粒二象性，使得粒子的坐标和动量不可能同时有确定值，这就使得量子力学不得不放弃经典力学中描写状态的方法，而是用态函数描述微观体系的状态。可见不可能用经典力学的方法来描述粒子的力学量，而是通过对态函数进行一种运算去求力学量。这种运算用一个符号表示，简称为算符。在量子力学中称这种“运算”为作用。由于态函数绝对值的平方 $|\psi|^2$ 表示在某一时刻 t，发现粒子在坐标为（x，y，z）一点附近的几率密度，即给出某些力学量的可能值的几率。因此，由算符作用态函数只有在一定条件下才能求得确定值。这样就引出了量子力学又一基本假设。

假设 2

对于微观粒子每一个力学量对应一个算符。若某一力学量 A 的算符 $\hat{A}$ 作用于态函数 ψ，等于某一常数 a 乘以 ψ，即

$$\hat{A}\psi=a\psi \tag{1-10}$$

那么这一微观粒子的力学量 A 对 ψ 所描述的状态就有确定的数值 a，a 称为力学量算符 $\hat{A}$ 的本征值，ψ 称为 $\hat{A}$ 的本征函数，式（1-10）称为 $\hat{A}$ 的本征方程。

（1）几个重要力学量算符

算符就是一种运算符号。例如 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ 就是一个算符，表示求导运算的符号。又如 $\sqrt{\ }$，log 等都是算符。在量子力学中常用上方加“∧”的字母来表示，例如动量 p 的算符写成 $\hat{p}$。

在经典力学中坐标和动量是基本力学量，其余的力学量都是坐标和动量的函数。在量子力学中，力学量的算符也以坐标和动量算符作基本算符，其余力学量的算符由它们变换得来。

（i）基本力学量算符

坐标（x，y，z）算符

$$\hat{x}=x,\ \hat{y}=y,\ \hat{z}=z \tag{1-11}$$

动量（p_x，p_y，p_z）算符

$$\hat{p}_x=-i\hbar\frac{\alpha}{\alpha x},\ \hat{p}_y=-i\hbar\frac{\alpha}{\alpha y},\ \hat{p}_z=-i\hbar\frac{\alpha}{\alpha z} \tag{1-12}$$

$\hbar$ 表示 $h/2\pi$，即

$$\hbar=\frac{h}{2\pi} \tag{1-13}$$

（ii）其他力学量算符

动能（T）算符

在经典力学中动能与动量在 x 方向分量有如下关系

$$T_x=\frac{1}{2}mv_x^2=\frac{p_x^2}{2m}$$

在量子力学中，动能与动量在 x 方向分量算符 $\hat{T}_x$ 与 $\hat{p}_x$ 也满足这一关系。

$$\hat{T}_x=\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^2=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{1-14}$$

动能算符

$$\hat{T}=\hat{T}_x+\hat{T}_y+\hat{T}_z=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \tag{1-15}$$

$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 称为拉普拉斯（Laplace）算符。

势能（V）算符

$$\hat{V}=V \tag{1-16}$$

（2）力学量的确定值

根据假设 2，当某力学量算符作用于态函数，满足本征方程式（1-10）时，则本征值就是此状态下该力学量的确定值，所谓本征值就是特征值。例如自由粒子的态函数为：

$$\begin{aligned}\psi(x,t)&=A\exp\left[-\frac{2\pi i}{h}(Et-xp_x)\right]\\&=A\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Et-xp_x)\right]\end{aligned}$$

动量 x 方向分量算符 $\hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$，当以此算符作用于态函数 ψ，得

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}A\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\ (Et-xp_x)\right]$$

$$=p_x\cdot A\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\ (Et-xp_x)\right]$$

$$\hat{p}\psi=p_x\psi$$

可见这是动量算符的本征方程，本征值为动量 p_x，它有确定值。

力学量通过本征方程可得到确定值假设，把量子力学的计算值与实验测量的数值联系起来，ψ 是 $\hat{A}$ 的本征状态。在这种条件下，力学量实验测定的数值将与 $\hat{A}$ 的本征值 a 对应，即不外乎是 a 值中的一个。但是，如果体系处于任一状态 ψ 中，而 ψ 不是 $\hat{A}$ 的本征态，那么，这时进行力学量的测量，将得不到确定的数值，可求得平均值。

3. 薛定谔方程

已知粒子的运动状态用态函数来描述，但是粒子的状态变化规律是什么呢？在经典力学中宏观物体的运动状态随时间的变化遵守牛顿方程，只要知道初始状态，原则上可由牛顿方程求出任意时刻的状态。显然在量子力学中粒子运动状态的变化规律，应该是和波动有关的一个新型方程即薛定谔方程，应用这个方程，可由粒子的初始状态求得任一时刻的状态，得到态函数的具体形式。

薛定谔方程是量子力学的基本方程。它不是从某些理论推导出来的，而是在德布罗意波概念启发下，归纳总结出来的，也是以假设的形式提出来的，它反映了微观粒子运动的基本规律。

假设 3

体系的能量等于体系的动能与势能之和。能量相对应的算符称为哈密顿（Hamilton）算符，哈密顿算符作用于体系态函数，等于体系的能量与态函数之积。

若体系的能量用 E 表示，则有

$$E=T+V \tag{1-17}$$

若对应的哈密顿算符用 $\hat{H}$ 表示，则有

$$\hat{H}=\hat{T}+\hat{V} \tag{1-18}$$

代入式（1-15）和式（1-16），得

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V \tag{1-19}$$

根据假设 3，得

$$\hat{H}\psi=E\psi \tag{1-20}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right)\psi=E\psi \tag{1-21}$$

或写成：

$$\nabla^2\psi-\frac{2m}{\hbar^2}\ (E-V)\ \psi=0 \tag{1-22}$$

式（1-22）是定态薛定谔方程，有时写成式（1-20）形式。$\hat{H}$ 是哈密顿算符，它是体系的能量算符。ψ 是不含时间的态函数，这种形式的态函数给出的几率密度，不随时间而改变，所以用 ψ 表示的状态，体系处于定态，其能量 E 有确定值。**根据假设 2**，式（1-20）形式的薛定谔方程是能量算符的本征方程。方程的解是态函数 ψ，它是能量算符的本征函数，本征值 E 是该状态的能量。

4. 态叠加原理

已知经典力学中波动具有可叠加性，认为德布罗意波同样具有可叠加性，服从态叠加原理。这样又提出一假设。

假设 4

若 ψ_1，ψ_2，…，ψ_n 为某一微观体系的可能状态，由它们的线性组合所得的 ψ 也是该体系可能存在的状态。

$$\psi=C_1\psi_1+C_2\psi_2+\cdots+C_n\psi_n=\sum C_i\psi_i \tag{1-23}$$

系数 C_1，C_2，…，C_n 为任意常数。其数值的大小反映由 ψ 所决定的性质中 ψ_i 的贡献，C_i 越大，相应 ψ_i 的贡献也越大。

可以证明，几个能量相同的状态线性组合所得的状态仍具有相同的能量。而由能量不同的状态线性组合所得的状态具有一些新的性质。叠加原理可帮助读者理解从氢原子态函数的复数形式导出实函数形式，也帮助理解原子轨道的杂化（详见第四章）以及其他关于状态的变换的问题。

5. 态函数的标准条件

态函数的具体表达式是由解薛定谔方程得到的。正如解其他微分方程一样，需要满足一定的起始条件，这个解才有意义。态函数也必须满足一定的条件，在物理上才是合理的。这个条件一般称为合格条件或标准条件。

(i) 态函数必须是单值的。$|\psi|^2$ 表示几率密度，它表示在某一时刻 t、在空间一点 (x, y, z)，发现微粒的几率或其在这点附近的几率密度，因此在这一点，$|\psi|^2$ 应该只有一个数值。这要求 $\psi(x, y, z)$ 是单值函数，否则 $|\psi|^2$ 就失去了几率密度的意义。既然 $|\psi|^2$ 有一确定数值，就应该是有限的，不应该是无穷大。

(ii) 态函数是连续的。ψ 与 ψ 对 x, y, z 的一级偏导数，应该是 x, y, z 的连续函数，否则对 x, y, z 的二级偏导数就不存在，且使薛定谔方程失去意义。

(iii) 态函数是平方可积。$|\psi|^2 d\tau$ 表示粒子出现在体积元 $d\tau$ 内的几率，粒子在空间不同处体积元 $d\tau$ 内出现的几率一般有不同值，整个空间包含无限多个体积元，要想知道粒子在全空间的几率，必然要在全空间积分，即 $\int_{全空间}|\psi|^2 d\tau$。虽然粒子在空间某处的几率可不相同，但粒子一定在全空间内。因此，在全空间粒子出现的几率总和一定等于 1，所以有

$$\int_{全空间}|\psi|^2 d\tau = 1 \tag{1-24}$$

满足式 (1-24) 的态函数 ψ，叫作归一化态函数。这要求 ψ 必须是平方可积的函数。一般在积分号下省略"全空间"，仍然表示在全空间的定积分。

态函数的合格条件是单值，连续，平方可积。这些条件也称为态函数标准条件，具有以上条件的态函数称为品优函数。

若一个态函数的平方 $|\psi|^2$，在全空间的积分不等于 1，只要积分是有限值，即

$$\int|\psi|^2 d\tau = K \qquad K \ll \infty \tag{1-25}$$

这个函数乘上一个常数因子 $c=\frac{1}{\sqrt{K}}$ 后，仍满足方程式 (1-24)

$$\psi' = C\psi = \frac{1}{\sqrt{K}}\psi \qquad \psi = \sqrt{K}\psi'$$

前面已经给出 ψ' 与 ψ 代表粒子的同一状态，将其代入式 (1-25)。

$$\int|\sqrt{K}\psi'|^2 d\tau = K\int|\psi'|^2 d\tau = K$$

$$\int|\psi'|^2 d\tau = 1$$

常数 C 称为归一化因子或归一化常数。由非归一化波函数 ψ，求得归一化态函数 ψ' 的过程，称为函数归一化。

一个量子力学体系的状态是用它的态函数 ψ 来描述的，ψ 是体系的粒子的时间和空间坐标的函数。态函数给出了对该体系实验测量结果的几率信息。例如，对单粒子体系在时间 t 进行位置的测量，在粒子的坐标为 x 到 $x+dx$，y 到 $y+dy$，z 到 $z+dz$ 范围内，粒子出现的几率为 $|\psi(x, y, z)|^2 d\tau$。函数 $|\psi|^2$ 是位置的几率密度。不含时间的态函数 $\psi(x, y, z)$ 称为定态波函数，$|\psi|^2$ 给出的几率密度不随时间而改变。本书主要讨论定态态函数 $\psi(x, y, z)$。因为在全空间发现粒子的总几率为 1，所以态函数是归一化的。粒子的力学量可由相应的算符作用于态函数而求得。如果力学量 A 的算符为 $\hat{A}$，若微观体系处在算符 $\hat{A}$ 的某一本征态 ψ 中，当对力学量 A 进行测量时，能得到确定值；如果体系处于任一状态 ψ 中，ψ 不是 $\hat{A}$ 的本征态，那么测量的结果 A 得不到确定值。态函数 ψ 的变化规律由薛定谔方程描述，通过方程可由一种状态计算另一状态。

四、金属中自由电子的运动

应用量子力学的基本方程式——薛定谔方程来求得态函数的具体表达式并进行物理解释。

原子中的电子，分子中的电子，金属中的电子的运动都有一个共同的特点，即粒子的运动都被限制在一个很小的空间范围内。为了分析其特点，首先介绍金属中自由电子的运动。

金属键最简单的模型是自由电子模型，模型认为金属中的原子或离子是有规律地排列着，具有周期性结构。电子在这一周期结构

中自由运动，即势能为零❶。运动范围在整个金属内部，只有当电子到达金属表面，才受到突然升高的势能“墙”的阻拦，不能逸出金属体外。为简单起见，只讨论一维情形，并设体系只有一个电子，沿 x 轴长度为 l 的线段内势能为零，粒子在其他区域为无穷大，势能 V 可写成：

$$V(x)=\begin{cases}0 & 0<x<l\\ \infty & x\leqslant 0,\ x\geqslant l\end{cases} \tag{1-26}$$

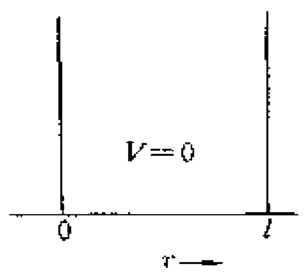


图 1.2　一维无限深势阱

在此简化下，势能曲线如图 1.2 所示。根据它的形状而被称为一维无限深势阱，l 称为势阱宽度。就是说，粒子不会出现在势阱外，所以波函数在势阱外为零，即

$$\psi(0)=0 \qquad \psi(l)=0$$

即在势阱外不必求解薛定谔方程，而在势阱内由于 $V=0$，一维哈密顿算符

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

因为薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi=E\psi \tag{1-27}$$

式中　m——电子的质量；

E——总能量。

这是一个二阶常系数线性齐次微分方程，其通解形式是 $\psi=\exp[\alpha x]$，将其代入式（1-27），得

$$\alpha^2+\frac{2mE}{\hbar^2}=0, \qquad \alpha_{1,2}=\pm\frac{i\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

将 α 代入 $\exp[\alpha x]$ 中，得到两个独立的解，其通解为：

$$\psi=A\exp\left[\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE}x\right]+B\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE}x\right]$$

❶ 电子在金属内受正离子力场的作用，这个力场可近似地用一个不变的平均力场来代替，即势能 V 为一常数。由于势能零点的选择是任意的，比如选择金属内电子势能为零。

根据尤拉公式 $\exp[ix]=\cos x+i\sin x$，将上式写成适用的形式：

$$\psi=C\cos\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}x+D\sin\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}x \tag{1-28}$$

利用边界条件确定 C、D。将 $x=0$ 代入式（1-28），得

$$\psi(0)=C\cos 0+D\sin 0=0$$

若上式成立，则 C 必为 0，则式（1-28）变为：

$$\psi(x)=D\sin\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}x \tag{1-29}$$

当 $x=l$，$\psi(l)=D\sin\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}l=0$，但式中 D 不能为零，否则 $\psi\equiv 0$。若 ψ 处处为零，电子就不存在，这与事实不符，故只能

$$\sin\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}l=0$$

由此求得：

$$\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}l=n\pi \qquad n=\pm 1,\ \pm 2,\ \cdots \tag{1-30}$$

必须指出，$n\neq 0$，若 $n=0$，则 $\sqrt{2mE}l/\hbar=0$，也就是 $\psi\equiv 0$，同样没有意义。由式（1-30），得出

$$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ml^2}=\frac{n^2h^2}{8ml^2} \qquad n=1,\ 2,\ 3,\ \cdots \tag{1-31}$$

将式（1-31）代入式（1-29），得

$$\psi_n(x)=D\sin\frac{n\pi x}{l} \qquad n=1,\ 2,\ 3,\ \cdots \tag{1-32}$$

由波函数的性质，n 取正整数与负整数都表示同一状态，故只取正整数。系数 D 可由归一化条件决定：

$$\int_0^l|\psi_n(x)|^2\mathrm{d}x=D^2\int_0^l\sin^2\frac{n\pi x}{l}\mathrm{d}x=1$$

$$D=\sqrt{\frac{2}{l}} \tag{1-33}$$

将式（1-33）代入式（1-32），得到能量为 E_n 的电子的归一化电子态函数为：

$$\psi_n(x)=\begin{cases}\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi}{l}x & (0<x<l)\\ 0 & (x\leqslant 0,\ x\geqslant l)\end{cases} \tag{1-34}$$

$n=1,\ 2,\ 3,\ \cdots$

从式（1-31）和式（1-34），可以看出能级和态函数都随量子数 n 而变化，用 ψ_n 表示量子数为 n 时粒子的状态，E_n 代表 ψ_n 态下的能级。$n=1$ 时的能级 E_1 所对应的态是能级最低的态，称为基态，化学中所研究的稳定体系多处于基态。$n\geqslant 2$ 时所对应的态称为激发态，$n=2$时对应的态称为第一激发态，以此类推。

现对以上的结果进行详细的讨论。

1. 能量

(i) 从能量公式式（1-31）看出，势阱中电子粒的能量 E_n 不是任意的，随 n 的变化取一些分立值 E_1，E_2，E_3，…，即能量是量子化的，它是由于电子被束缚在势阱中引起的。这是一切处于束缚态粒子的共同特点。当 n 愈大时，相邻两能级的间隔 ΔE_n 也愈大。事实上，通过计算可以看出，

$$\Delta E_n=E_{n+1}-E_n=\frac{(n+1)^2h^2}{8ml^2}-\frac{n^2h^2}{8ml^2}=\frac{h^2}{8ml^2}(2n+1)$$

若 n 较大，则

$$\Delta E_n\approx\frac{nh^2}{4ml^2} \tag{1-35}$$

可见 ΔE_n 近似与 n 成正比。

(ii) 从能量公式中还可以看出，当粒子的质量 m 和势阱宽度 l 变大时，能量变小。若 m 与 l 增大到宏观尺度，E_n 趋近于零。这时能量成为连续变化的量。但必须注意，由于$\hbar$的数值非常小，因而即使对于粒子，只有当势阱宽度为原子大小时，能量的量子化才是明显的。例如，如果讨论的是电子（$m=9.11\times10^{-31}$kg），它在宽为 $l=10$Å$=10^{-9}$m的势阱中运动，由式（1-35）算得：

$$\Delta E_n\approx n\times1.2\times10^{-20}\text{J}$$

ΔE_n 这个数值同$\hbar$相比不算小，因而能量量子化是明显的。但是如果粒子在 $l=0.01$m 这样一个宏观尺度的势阱中运动，则有

$$\Delta E_n\approx n\times1.2^{-34}\text{J}$$

能量间隔如此之小，几乎可以认为能量是连续的。

(iii) 在一定条件下，当粒子由较狭窄的活动范围过渡到较宽广的范围，即 l 增大时，能引起体系能量的降低，这一效应称为离域效应。离域效应在有机化学中非常重要。例如，丁二烯分子中 4 个 π 电子，可以看成由两对乙烯 π 电子构成，由于在丁二烯中 π 电子活动范围，不限于乙烯分子中的两个碳原子之间，而是扩大到 4 个碳原子较宽阔区域，从而使能量降低，这就是离域效应，所降低的能量，称为离域能。

(iv) 能量公式要求 $n\neq0$，说明体系最低能量不为零。因为势阱中 $V=0$，所以此值为电子的动能，能够看出，只要势阱宽度 l 是有限值，则粒子动能恒大于零，该能量称为零点能。经典力学中无零点能概念，因为经典质点在势阱中完全可以处在动能为零的状态。

2. 态函数

(i) 根据态函数的统计解释，能量为 E_n 的粒子在 x 到 $x+\mathrm{d}x$ 内发现的几率。

$$\mathrm{d}W=|\psi_n|^2\mathrm{d}x=\frac{2}{l}\sin^2\left(\frac{n\pi}{l}x\right)\mathrm{d}x$$

据此，作出了 $n=1$，2，3，4 时 ψ_n 的图形和$|\psi_n|^2$ 随 x 的变化图形，见图 1.3。由图可见当电子处于基态时（$n=1$），在势阱中心附近发现电子的几率最大，愈接近两壁几率愈小，在两壁上几率为零。这说明在势阱中各处发现粒子的几率是不均匀的，反映了几率波的特点。同时说明电子在势阱中没有经典的轨道运动。

当电子处于激发态时（$n=2$，3，…），在势阱中找到粒子的几率分布有起伏，态函数由正变负或由负变正的中间，必有等于零的点，称为节点。由图 1.3（a）看出基态无节点，第一激发态有一个节点，而且 n 愈大，节点数也愈多。相对应的能量也愈高。上述现象与宏观质点完全不同，对于一个宏观质点，它在势阱内各处被发现的几率是相同的，存在着节点是很难想象的。无法用直观模型解

释。

对比（a）与（b）两图可以看出，ψ 与 $|\psi|^2$ 的图形是有差别的，前者图形中有“正”与负”之分，后者都是正值。这正是描述状态的态函数与几率的区别。

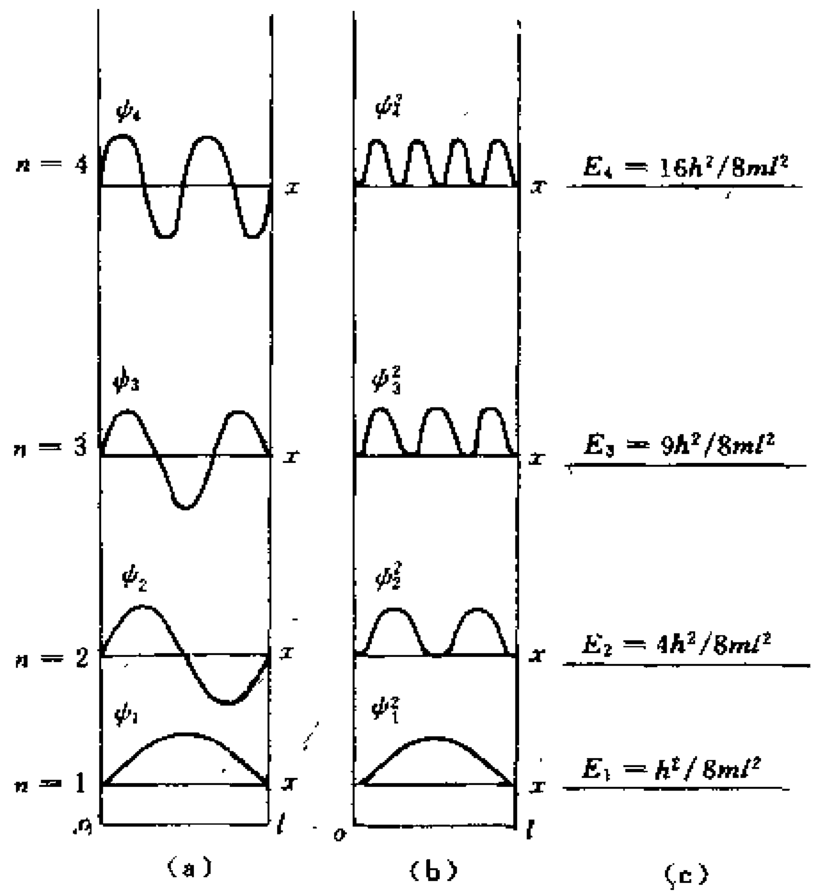


图 1.3　一维势阱的图形

（a）电子的波函数；（b）几率密度；（c）能级

（ii）定态态函数的正交性，如果对应不同能量 E_i 和 E_j 两函数 ψ_i 和 ψ_j 满足下列关系

$$\int\psi_i\psi_j\mathrm{d}\tau=0 \quad (\text{实数}) \qquad \text{或} \int\psi_i^*\psi_j\mathrm{d}\tau=0 \quad (\text{复数}) \tag{1-36}$$

其中 ψ_i^* 是 ψ_i 的共轭复数，对全空间积分，则称 ψ_i 和 ψ_j 两函数相互正交。

定态态函数有一重要性质，对应不同能量的态函数满足式（1-36）所示正交关系。

假定 $n=a$，b，根据式（1-34）分别选取对应能量 E_a 与 E_b 的态函数 ψ_a，ψ_b 为

$$\psi_a=\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{a\pi}{l}x \qquad \psi_b=\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{b\pi}{l}x$$

由于都是实函数，可直接代入式（1-36）

$$\int_0^l\left(\sqrt{\frac{2}{l}}\right)^2\sin\left(\frac{a\pi}{l}x\right)\sin\left(\frac{b\pi}{l}x\right)\mathrm{d}x$$

$$=\frac{2}{l}\int_0^l\frac{1}{2}\left[\cos(a-b)\frac{\pi x}{l}-\cos(a+b)\frac{\pi x}{l}\right]\mathrm{d}x$$

$$=\frac{1}{\pi}\left[\frac{\sin(a-b)\frac{\pi x}{l}}{a-b}-\frac{\sin(a+b)\frac{\pi x}{l}}{a+b}\right]_0^l=0$$

表明对应不同能量的定态态函数具有正交性。

合并式（1-24）与（1-36）式写成

$$\int\psi_i\psi_j\mathrm{d}\tau=\begin{cases}1 & i=j\\0 & i\neq j\end{cases}$$

此式称为态函数的正交归一关系，在许多问题中都用到。

本章可以概括为以下几点：

量子力学的两个重要概念——量子化概念及波粒二象性概念。

量子力学一个重要关系式——不确定关系式。

量子力学一个重要原理——态的叠加原理。

量子力学的两个最基本假设——态函数的统计解释及薛定谔方程。

量子力学的关键常数——普朗克常数 h。

五、基本例题解

（1）试计算（a）电子束在电位差为 110V 加速下的波长；（b）波长为 150pm 的德布罗意波电子的动能。

解：（a）$E=eV=\dfrac{p^2}{2m}$，　　$p=\sqrt{2meV}$

$$\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{\sqrt{2meV}}$$

已知 $h=6.6262\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s}$，电子质量 $m=9.11\times10^{-31}\mathrm{kg}$，电子电荷 $e=1.602\times10^{-19}\mathrm{C}$，$V=110\mathrm{V}$

代入上式，得

$$\lambda=\frac{6.6262\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s}}{\sqrt{2\times9.11\times10^{-31}\mathrm{kg}\times1.602\times10^{-19}\mathrm{C}\times110\mathrm{V}}}$$
$$=1.17\times10^{-10}\mathrm{m}$$
$$=117\mathrm{pm}$$

(b) 动能 $E=\frac{p^2}{2m}$，$p=\frac{h}{\lambda}$，$p^2=\frac{h^2}{\lambda^2}$，$E=\frac{h^2}{2m\lambda^2}$

已知 $\lambda=150\mathrm{pm}$，代入上式

$$E=\frac{(6.6262\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s})^2}{2\times9.11\times10^{-31}\mathrm{kg}\times(1.5\times10^{-10}\mathrm{m})^2}$$
$$=1.07\times10^{-17}\mathrm{J}$$

(2) 假若将一个电子处于长1000pm的分子中看成一维势能箱，(a) 求最低能量；(b) 发现该电子在分子内490pm～510pm区间的几率；(c) 发现在0～200pm区间的几率。

解：(a) 最低能量为 $n=1$，$l=1000\mathrm{pm}=10^{-9}\mathrm{m}$

$$E_n=\frac{nh^2}{8ml^2}$$

$$E_1=\frac{(6.6262\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s})^2}{8\times9.11\times10^{-31}\mathrm{kg}\times(10^{-9}\mathrm{m})^2}$$
$$=6.025\times10^{-20}\mathrm{J}$$

(b) 对于 $490\mathrm{pm}\leqslant x\leqslant510\mathrm{pm}$，范围，几乎为无穷小，可取 $\psi^2(x=500\mathrm{pm})\delta x$，并取 $\delta x=20\mathrm{pm}$

已知

$$\psi(\mathrm{x})=\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi}{l}x，\ n=1，有$$

$$\psi^2(x=500\mathrm{pm})\delta x=(\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{\pi}{l}x)^2\delta x$$

$$=(\frac{2}{10^{-9}\mathrm{m}}\sin^2\frac{500}{1000}\pi)\times20\times10^{-12}\mathrm{m}$$

$$=2\times10^9\times20\times10^{-12}=0.04$$

(c) 对于 $0\leqslant x\leqslant200\mathrm{pm}$ 区间，不是无穷小，用积分求之

由 $$\int_0^a\psi^2(x)\,\mathrm{d}x=\frac{2}{l}\int_0^a\sin^2\frac{n\pi x}{l}\mathrm{d}x$$

$$=\frac{a}{l}-\frac{1}{2n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi a}{l}\right)$$

代入已知数据，有 $a=200\mathrm{pm}$，$n=1$，$l=1000\mathrm{pm}$

$$=\frac{200\mathrm{pm}}{1000\mathrm{pm}}-\frac{1}{2\pi}\sin0.4\pi$$
$$=0.0486$$

(3) 已知角动量 x 方向分量算符 $\hat{L}_x=y\hat{p}_z-z\hat{p}_y$，写出 $\hat{L}_x$ 的表示式。

解：$\hat{y}=y$，$\hat{z}=z$

$$\hat{p}_y=-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}\qquad \hat{p}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$$

$$\hat{L}_x=y(-i\hbar\frac{\partial}{\partial z})-z(-i\hbar\frac{\partial}{\partial y})$$
$$=i\hbar(z\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial z})$$

(4) 试证函数 $\psi=\cos ax\cos by\cos cz$ 为算符 ∇^2 的本征函数。

解：$$\nabla^2\psi=(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2})\psi$$
$$=(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2})\cos ax\cos by\cos cz$$
$$=-(a^2+b^2+c^2)\psi$$

其本征值为 $-(a^2+b^2+c^2)$。

(5) 已知氢原子态函数 $\psi(r)=A\exp\left[-\frac{r}{a_0}\right]$，求归一化因子。

解：$$\int\psi^*\psi\mathrm{d}\tau=\int\left(A\exp\left[-\frac{r}{a_0}\right]\right)^2\mathrm{d}\tau\qquad \mathrm{d}\tau=r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$$

$$=A^2\int\left(\exp\left[-\frac{r}{a_0}\right]\right)^2r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$$

$$=A^2\int_0^\pi\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\int_0^\infty r^2\exp\left[-\frac{2r}{a_0}\right]\mathrm{d}r$$

$$=A^2(-\cos\theta)\Big|_0^\pi\cdot\phi\Big|_0^{2\pi}\cdot\int_0^\infty r^2\exp\left[-\frac{2r}{a_0}\right]\mathrm{d}r$$

$$=A^2(2)\cdot(2\pi)(\frac{a_0^3}{4})$$

$$=A^2\pi a_0^3$$

积分因子 $A=\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}$

态函数 $\psi(r)=\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\exp\ (-\frac{r}{a_0})$

$$* \quad \int_0^\infty r^n\exp\left[-\frac{2r}{a_0}\right]dr=\frac{n!}{(2/a_0)^{n+1}}$$

习 题

1.1 波长 100nm，100μm，100mm 光的（a）动量，（b）质量，各若干？

1.2 一个 100W 的钠蒸气灯，发射波长为 590nm 的黄光，计算每秒钟发射的光子数。

1.3 一个电子限于一直线范围运动，此长度数量级约为一个原子直径（≈0.1nm），问其速度的最小不准确量是多少？

1.4 计算下列几种情况的德布罗意波长：

（a）于电子显微镜加速至 1000kV 的电子。

（b）以 $1.0\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 运动的原子。

（c）以 $10^{-10}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 运动的质量为 1g 的蜗牛。

1.5 试将下面的一些波函数归一化：

（a）$\sin\frac{n\pi x}{l}$ 在 $0<x<l$ 范围

（b）$\exp\ [r/a_0]$ 在三维空间

（c）$r\exp\ [\frac{r}{2a_0}]$ 在三维空间

注：在三维空间积分体积元 $d\tau=r^2dr\sin\theta d\theta d\phi$，$0\leqslant r\leqslant\infty$，$0\leqslant\theta\leqslant\pi$，$0\leqslant\phi\leqslant 2\pi$ 范围应用

$$\int_0^\infty x_0^n\exp(-ax)\ dx=n!\ /a^{n+1}$$

1.6 找出下列各式的绝对值：（a）-2；（b）$3-2i$；（c）$\cos\theta+i\sin\theta$；（d）$x\exp\ [iax]$。

1.7 写出下列力学量算符：(a) p_x^3；(b) 角动量 z 方向分量 $\hat{L}_z=x\hat{p}_y-y\hat{p}_x$。

1.8 下列各函数中何者为算符 $\frac{d}{dx}$ 及 $\frac{d^2}{dx^2}$ 的本征函数：（a）$\cos Kx$；（b）$\exp(-Kx)$；（c）$\exp(iKx)$；（d）$\exp(-Kx^2)$。

1.9 证明一维势阱波函数式（1-34），不是动量算符 $\hat{p}_x$ 的本征函数。

1.10 已知谐振子势能 $V=\frac{1}{2}Kx^2$，写出谐振子稳态薛定谔方程表示式，并说明 m、ψ、E 的物理意义。

1.11 谐振动基态波函数 $\psi=(\frac{\alpha^2}{\pi})^{\frac{1}{4}}\exp\ (-\alpha^2x^2)$，$\alpha=(4\pi^2K\mu/h^2)^{\frac{1}{4}}$，试证明为谐振动薛定谔方程（10 题）的解，并计算基态的能量。

1.12 当一重 1×10^{-30}kg 的粒子处在 3×10^{-10}m 的一维势阱中，从 $n=2$ 跃迁到 $n=1$ 能级时，求出发射光的波长。

1.13 （a）一个粒子处在长度为 a 的一维势能箱中（一维势阱），求出该粒子基态位于 $a/4$ 处 $\pm0.001a$ 范围内的几率；(b) 对一个具有量子数为 n 的箱中粒子的定态，写出（不必计算）该粒子在 $a/4$ 到 $a/2$ 之间的几率表达式；(c) 对一箱中粒子的定态，粒子出现在左边的几率是多少？

1.14 试用一维势能箱（势阱）中，ψ 与 E 的表达式，验证下式 $H\psi=E\psi$ 成立。

1.15 若在一维宽度为 a 的势阱中，电子遵守德布罗意关系式，求基态波长为若干？

1.16 在长度为 l 的一维势能箱中，粒子的能量 $E_n=\frac{n^2h^2}{8ml^2}$，若在长度为 $l=1\text{nm}$ 的共轭分子有一个电子，问 $n=2$ 和 $n=1$ 之能级间隔是多少？分别以 J，$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，eV 和 cm^{-1} 表示。

1.17 在某一维势能箱中的电子，观察到最低跃迁频率为 $2.0\times10^{14}\text{s}^{-1}$，求箱子的长度。

1.18 画出一维势能箱中粒子在 $n=2$，$n=5$ 时态的 ψ 和 $|\psi|^2$ 示意图。

第二章　原子结构和性质

从本章开始应用量子力学基础知识处理结构问题。首先是原子结构。氢原子是核外只有一个电子、结构最简单的原子，理解氢原子结构是了解物质结构的第一步。氢原子的薛定谔方程可以精确求解，其结果已被实验所证实，而更精确的实验又进一步促进理论的发展。

通过求解类氢原子薛定谔方程，一方面是为了深入理解该方程的物理意义，但更主要的是为了介绍原子轨道和原子能级概念，进而讨论多电子原子结构。所得结果对于理解与原子有关的各种现象是必要的，对于进一步学习分子的结构和性质、化学键理论也是不可缺少的。

一、类氢原子体系的薛定谔方程及解

用量子力学方法处理原子、分子结构问题的一般步骤是：先给出势能函数的具体形式，写出哈密顿算符，列出薛定谔方程，然后解薛定谔方程，求出满足合理条件的解，即得到体系态函数和相应的能量，最后根据所得态函数和能量公式作出适当的结论。

1. 类氢原子体系的薛定谔方程

所谓类氢原子是由带 Z 个正电荷的原子核与核外只有一个电子组成的双粒子体系，氢原子和类氢离子（如 He^{+}、Li^{+2}、Be^{+3}等）都属于类氢原子体系，它们的核电荷为 Ze。对于核外只有一个电子的原子称为单电子原子。若把原子的质心放在坐标原点上，电子离核的距离为 r，则电子与原子核间的作用势能为

$$V=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (2\text{-}1)$$

式中　ε_0——真空介电常数。

由于原子核的质量比电子质量大千倍以上，例如氢原子核是电子质量的 1836 倍，原子核的运动速度较电子小得多，可以假定在电子运动时原子核不动。这种近似处理方法称为波恩-奥根海默（Born-Oppenheimer）近似。采用此种近似的类氢原子的哈密顿算符为：

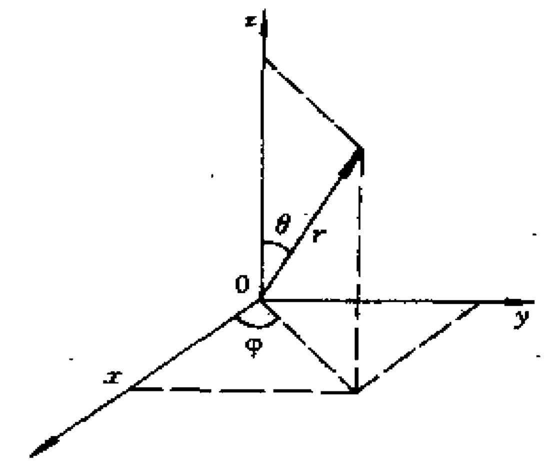


图 2.1　直角坐标（x，y，z）和球坐标（γ，θ，ϕ）

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (2\text{-}2)$$

m 为电子质量，则薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\psi=E\psi \qquad (2\text{-}3)$$

由图 2. 1 看出 $r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$，代入式（2-3），得

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\right]\psi=E\psi \qquad (2\text{-}4)$$

这是一个偏微分方程，若能用分离变量法将它化为常微分方程，求解将是方便的。由于有 $\sqrt{x^2+y^2+z^2}$，这一项的存在，难以将 ψ（x，y，z）分离成以 x、y、z 为独立变量的三个函数之积 [ψ（x，y，z）$=X(x)Y(y)Z(z)$]。但是，由式（2-1）看出势能 V 只是 r 的函数，它与方向无关，即电子在球对称场中运动，象许多物理问题一样，如果应用反映体系对称性的坐标系，则可以使问题得到简化。因此选用球极坐标系。从图 1. 1 看出，直角坐标系中的一点（x，y，z），在球极坐标系中要用矢径 r 和角度 θ 和 ϕ 表示，这些坐标的变化范围是：

$$0\leqslant r\leqslant\infty;\quad 0\leqslant\theta\leqslant\pi;\quad 0\leqslant\phi\leqslant 2\pi$$

根据球极坐标和直角坐标系的关系，

$$x=r\sin\theta\cos\phi$$

$$y=r\sin\theta\sin\phi$$

$$z=r\cos\theta$$

可将拉普拉斯算符变为球极坐标形式。

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{1}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \quad (2\text{-}5)$$

于是类氢原子的球极坐标系的薛定谔方程为：

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi=0 \quad (2\text{-}6)$$

经过这样变换的偏微分方程，态函数是变量（r，θ，ϕ）的函数，即对 $\psi=\psi(r，\theta、\phi)$，分离变量是可能的。

2. 分离变量法

将态函数 $\psi(r，\theta，\phi)$，分离成分别以 r、θ、ϕ 为独立变量的三个函数之积：

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (2\text{-}7)$$

代入式（2-6），并用 $R\Theta\Phi/r^2\sin\theta$ 除各项，得

$$\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+\frac{2mr^2\sin^2\theta}{\hbar^2}\cdot\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)$$
$$=-\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2} \quad (2\text{-}8)$$

因 r、θ、ϕ 都是独立变量，要等式成立，两边必须等于同一常数，令这个常数为 m^2[1]，则得：

$$-\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\Phi^2}=m^2 \quad (2\text{-}9)$$

$$\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\frac{2mr^2\sin^2\theta}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=m^2$$

用 $\sin^2\theta$ 除上式，并经过移项后，则得：

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)$$

[1] 此处 m 代表一个常数，不要与质量 m 混淆。

$$=\frac{m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) \quad (2\text{-}10)$$

式（2-10）左边只与 r 有关，右边只与 θ 有关，根据同样的道理，必须等于同一常数，令其为 β，则得

$$\frac{m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)=\beta \quad (2\text{-}11)$$

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=\beta \quad (2\text{-}12)$$

式（2-9）只含变量 ϕ，称为 Φ 方程；式（2-11）只含变量 θ，称为 Θ 方程；式（2-12）只含变量 r 称为 R 方程，这样经分离变量后，由解偏微分方程式（2-6），求态函数 ψ（r，θ，ϕ）问题，化为解三个常微分方程式（2-9）、（2-11）、（2-12），而分别求 $\Phi(\phi)$、$\Theta(\theta)$、$R(r)$ 的问题，由于这三个方程每个只含一个变量，故将偏微分符号改为全微分符号。将求得的解 R（r）、Θ（θ）、Φ（ϕ）连乘在一起，得薛定谔方程式（2-6）的解为，

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

有时写成：

$$Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (2\text{-}13)$$

Y（θ，ϕ）是与电子的“轨道”运动密切相关的，这在化学上是十分重要的。由式（2-9）、（2-11）看出，Φ 方程、Θ 方程与势能 V（r）的形式无关，因此这两个方程的解适用于任何有心力场[1]。

在解式（2-9）、（2-11）、（2-12）时，其解都要符合态函数所满足的合理条件，并从中得到对应于各个方程的量子数。

3. 三个方程的求解

（1）Φ 方程的求解

整理式（2-9），得

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}+m^2\Phi=0 \quad (2\text{-}9')$$

[1] 指大小只与到一固定中心的距离 r 有关，方向沿着 r 的力场；也就是势能只与 r 有关的力场。

这是一个常系数二阶齐次线性微分方程，它有两个复函数形式的独立特解。

$$\Phi_m(\phi)=A\exp(im\phi),\ m=\pm|m| \tag{2-14}$$

A 是任意常数，在球极坐标中，见图 2.2，变量 ϕ 增加 2π，在空间依然是同一点（循环坐标），根据态函数单值条件，必须要求

$$\Phi_m(\phi)=\Phi_m(\phi+2\pi) \tag{2-15}$$

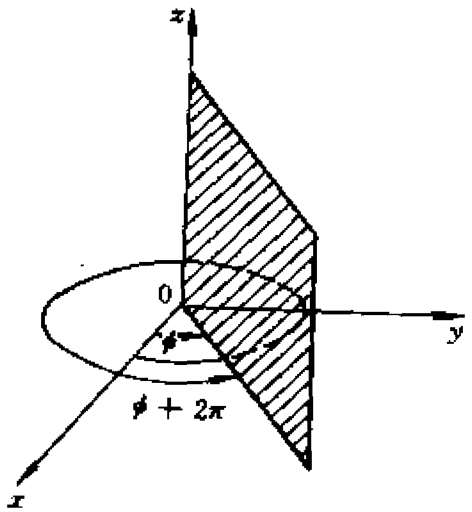


图 2.2 方程求解图

即

$A\exp[im\phi]=A\exp[im(\phi+2\pi)]$

根据尤拉公式，上式可以写成

$A(\cos m\phi+i\sin m\phi)$

$=A[\cos m(\phi+2\pi)+i\sin m(\phi+2\pi)]$

只有 $m=0, \pm1, \pm2, \cdots$ 时上式才能成立，m 的取值是量子化的，称为磁量子数（其意义在后面介绍）。

常数 A 可由归一化条件求出：

$$\int_0^{2\pi}\Phi_m^*\Phi_m\mathrm{d}\phi=A^2\int_0^{2\pi}(\exp[im\phi]\cdot\exp[-im\phi])\mathrm{d}\phi$$

$$A^2\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi=2\pi A^2=1$$

$$A=\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \tag{2-16}$$

一对复函数形式的特解为：

$$\Phi_m(\phi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp[im\phi] \tag{2-17}$$

$$\Phi_{-m}(\phi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp[-im\phi] \tag{2-17'}$$

但是复数不便作图，不能用图形表示原子轨道或电子云的分布。根据态叠加原理（假设 4），将两个独立特解进行线性组合，仍是 Φ 方

程的解，但得到实函数解：

$$\Phi_{|m|}\cos(\phi)=C(\Phi_m+\Phi_{-m})=\frac{2C}{\sqrt{2\pi}}\cos(m\phi)$$

$$\Phi_{|m|}\sin(\phi)=D(\Phi_m+\Phi_{-m})=\frac{i2D}{\sqrt{2\pi}}\sin(m\phi)$$

根据归一化条件求出 $C=\frac{1}{\sqrt{2}}$，$D=\frac{1}{\sqrt{2}i}$，故

$$\Phi_{|m|}\cos(\phi)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos(m\phi) \tag{2-18}$$

$$\Phi_{|m|}\sin(\phi)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin(m\phi) \tag{2-18'}$$

两个实函数特解求得了，便于作图。兹将 $m=0, \pm1, \pm2$ 时 Φ 方程的解列于表 2.1 中。

表 2.1 Φ (φ) 函数

	复函数解		实函数解
m	$\Phi_m(\phi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp[im\phi]$	$\lvert m\rvert$	$\Phi_{\lvert m\rvert}\cos(\phi)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos\lvert m\rvert\phi$ $\Phi_{\lvert m\rvert}\sin(\phi)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin\lvert m\rvert\phi$
0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$（不必组合）
+1 −1	$\Phi_1(\phi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp[i\phi]$ $\Phi_{-1}(\phi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp[-i\phi]$	$\lvert m\rvert=1$	$\Phi_{\lvert 1\rvert}\cos(\phi)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos\phi$ $\Phi_{\lvert 1\rvert}\sin(\phi)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin\phi$
+2 −2	$\Phi_2(\phi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp[2i\phi]$ $\Phi_{-2}(\phi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(-2i\phi)$	$\lvert m\rvert=2$	$\Phi_{\lvert 2\rvert}\cos(\phi)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos2\phi$ $\Phi_{\lvert 2\rvert}\sin(\phi)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin2\phi$

（2）Θ 方程的求解

式（2-11）两边乘以 Θ，移项后得：

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta+\beta\Theta=0 \tag{2-11'}$$

此方程求解过程比较复杂，参数 m 在式（2-9）中已经确定，只有当

$$\beta=l\ (l+1),\ l=0,\ 1,\ 2,\ \cdots;\ l\geqslant|m|$$

才能得到收敛解。于是又得到一个量子数 l（其意义在后面介绍），l 称为角量子数，常用小写英文字母 s，p，d，f，g，…表示，对应关系为：

$l=0$，1，2，3，4…

s，p，d，f，g…

方程(2-11′)的解是一个多项式函数，它由角量子数 l 和磁量子数 m 同时决定，可记为 $\Theta_{l,m}(\theta)$。兹将 $l=0$，1，2，3 的解列于表 2.2 中。

表 2.2　$\Theta_{l,|m|}\theta$ 函数

l	$\|m\|$	$\Theta_{l,\|m\|}\ (\theta)$
0	0	$\Theta_{0,0}\ (\theta)=\frac{\sqrt{2}}{2}$
1	0	$\Theta_{1,0}\ (\theta)=\frac{\sqrt{6}}{2}\cos\theta$
	1	$\Theta_{1,\|1\|}\ (\theta)=\frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta$
2	0	$\Theta_{2,0}\ (\theta)=\frac{\sqrt{10}}{4}\ (3\cos^2\theta-1)$
	1	$\Theta_{2,\|1\|}\ (\theta)=\frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cos\theta$
	2	$\Theta_{2,\|2\|}\ (\theta)=\frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\theta$
3	0	$\Theta_{3,0}\ (\theta)=\frac{3\sqrt{14}}{4}\ (\frac{5}{3}\cos^3\theta-\cos\theta)$
	1	$\Theta_{3,\|1\|}\ (\theta)=\frac{\sqrt{42}}{8}\sin\theta\ (5\cos^2\theta-1)$
	2	$\Theta_{3,\|2\|}\ (\theta)=\frac{\sqrt{105}}{4}\sin^2\theta\cos\theta$
	3	$\Theta_{3,\|3\|}\ (\theta)=\frac{\sqrt{70}}{8}\sin^3\theta$

（3）R 方程的求解

将 $\beta=l\ (l+1)$ 代入式（2-12），得

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=l\ (l+1)\qquad(2\text{-}12')$$

为了得到收敛解，满足态函数是有限值这一标准条件，要求 $l\ (l+1)$ 为一整数，由此得出一量子数 n，必须满足

$$n\geqslant l+1,\ 且\ n=1,\ 2,\ 3,\ \cdots\qquad(2\text{-}19)$$

n 称为主量子数，方程（2-12′）的解由 n，l 同时决定，记为 $R_{n,l}\ (r)$，称其为径向态函数，其解析式是 r 的多项式函数。表 2.3 列出 $n=1$，2，3 时几个具体的 R 值。表中常数 a_0 是第一玻尔（Bohr）轨道半径（简称玻尔半径）。

$$a_0=\frac{4\pi\varepsilon_0\ \hbar^2}{me^2}=0.529\times10^{-10}\mathrm{m}=52.9\mathrm{pm}$$

表 2.3　$R_{n,l}(r)$函数（表中 $\rho=\frac{2Z}{na_0}r$）

n	l	$R_{n,l}\ (r)$	n	l	$R_{n,l}\ (r)$
1	0	$R_{1,0}\ (r)=2\ (\frac{Z}{a_0})^{3/2}\exp\ (-\rho/2)$	3	0	$R_{3,0}(r)=\frac{1}{9\sqrt{3}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}\ (6-6\rho+\rho^2)\ \exp\ (-\rho/2)$
2	0	$R_{2,0}\ (r)=\frac{1}{2\sqrt{2}}\ (\frac{Z}{a_0})^{3/2}\ (2-\rho)\ \exp\ (-\rho/2)$	3	1	$R_{3,1}\ (r)=\frac{1}{9\sqrt{6}}\ (\frac{Z}{a_0})^{3/2}\ (4\rho-\rho^2)\ \exp\ (-\rho/2)$
2	1	$R_{2,1}\ (r)=\frac{1}{2\sqrt{6}}\ (\frac{Z}{a_0})^{3/2}\exp\ (-\rho/2)$	3	1	$R_{3,2}\ (r)=\frac{1}{9\sqrt{30}}\ (\frac{Z}{a_0})^{3/2}\rho^2\exp\ (-\rho/2)$

求解 R 方程的过程，也得到体系的能量。

$$E_n=-\frac{me^4}{2\ \hbar^2\ (4\pi\varepsilon_0)^2}\cdot\frac{Z^2}{n^2}\ 或\ E_n=-\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2h^2}\cdot\frac{Z^2}{n^2}\qquad(2\text{-}20)$$

$n=1$，2，3，…

对于氢原子的基态 $Z=1$，$n=1$，基态能量 E_1 为，

$$E_1=-\frac{me^4}{32\pi^2\varepsilon\ \hbar^2}=-\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2h^2}\qquad(2\text{-}21)$$

$$=-\frac{(9.1095\times10^{-3}\mathrm{kg})\ (1.6022\times10^{-19}\mathrm{C})^4}{8\ (8.8542\times10^{-12}\mathrm{J}^{-1}\cdot\mathrm{C}^2\cdot\mathrm{m}^{-1})^2\ (6.6262\times10^{-34}\mathrm{J}\cdot\mathrm{s})^2}$$

$$=-2.179\times10^{-18}\mathrm{J}$$

$$=-13.606\mathrm{eV}\doteq-13.6\mathrm{eV}$$

因此：

$$E_n = -13.6\frac{Z^2}{n^2}\ (eV) \tag{2-20'}$$

能量为负值是因为把电子离核无穷远时作为势能的零点。由式(2-20)看出主量子数 n 决定体系的能量高低。根据式(2-20)计算氢原子中电子，在不同能级间的跃迁谱线频率，同原子光谱实验数据一致，说明薛定谔方程的正确性。

4. 类氢原子态函数

根据前述求得的 $R(r)$，$\Theta(\theta)$，$\Phi(\phi)$，由式(2-7)很容易得到类氢原子的态函数 $\psi(r, \theta, \phi)$。

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)\,\Theta_{l,m}(\theta)\,\Phi_m(\phi) \tag{2-22}$$

可见 ψ 由三个量子数 n，l，m 决定，各量子数限定取下列数值

$$n = 1,\ 2,\ 3,\ \cdots n$$

$l = 0,\ 1,\ 2,\ \cdots\ (n-1)$（通常依次用 s，p，d，…表示）

$m = 0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots \pm l$（共有 $2l+1$ 个值）　　(2-23)

n，l，m 取值的规定是由解微分方程得到的，n 叫做主量子数，l 叫做角量子数，m 叫做磁量子数。

根据量子数取限定条件式(2-23)，每一组量子数确定出一个函数 $\psi_{n,l,m}$ 的具体函数形式，每一个态函数代表着体系一个态。表 2.4 列出了类氢原子的一些态函数。

表 2.4 中 $\psi_{n,l,m}$ 是归一化态函数，即

$$\int |\psi_{n,l,m}|^2 d\tau = 1$$

在球极坐标系中，空间某点 (r, θ, ϕ) 体积元

$$d\tau = r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$$

代入上式，得

$$\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi} |\psi_{n,l,m}|^2 r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\phi = 1$$

引入式(2-7)，有

$$\int_0^\infty |R|^2 r^2 dr \int_0^\pi |\Theta|^2 \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi|^2 d\phi = 1$$

若 R、Θ、Φ 分别是归一化的，则有

$$\int_0^\infty |R|^2 r^2 dr = 1$$

$$\int_0^\pi |\Theta|^2 \sin\theta\, d\theta = 1$$

$$\int_0^{2\pi} |\Phi|^2 d\phi = 1$$

由量子数取值限制条件式(2-23)可知，每个 n 值有 $(n-1)$ 个不同 l 值，每个 l 值又有 $(2l+1)$ 个不同 m 值，因此每个 n 共计有

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \tag{2-24}$$

n^2 个不同的态函数 $\psi_{n,l,m}$，即在每个能级 E_n 之下可有 n^2 个独立状态。一个能量之下有不止一个的独立状态称为能量简并，简并状态的数目称为简并度。例如 $n=1$ 时，只有一种态 $\psi_{1,0,0}$ 是非简并的；$n=2$ 时有 $\psi_{2,0,0}$、$\psi_{2,1,0}$、$\psi_{2,1,1}$、$\psi_{2,1,-1}$ 共四种独立态，简并度为 4；$n=3$ 时简并度为 9。

处于简并态虽然它们能量相同，但是它们的角功量、角动量分量、几率分布等都有差别，这些性质都与态函数 $\psi_{n,l,m}$ 有关，态函数可为我们提供认识体系多种性质的信息，这将在下面介绍角量子数 l，磁量子数 m 中进一步说明。

5. 原子轨道

慕利肯(Mulliken)建议任何一种单电子态函数称为"轨道"。原子的单电子态函数称为原子轨道。类氢原子是单电子原子或离子，所以它们的态函数就是原子轨道。值得注意的是所谓"轨道"是借用旧量子论的一个术语，目的是把电子的空间运动与以后讲的自旋运动加以区别。它并不具有旧量子论中的轨道含意，以后提到"轨道"一词，应该理解成它是原子或分子的单电子态函数。

表 2.4 给出的原子轨道是从类氢原子解导出的，应用它(又称类氢轨道)可以描述任何原子中的价电子。因为对于多电子原子(含有两个或两个以上电子的原子)体系可采用单电子近似，即对每个电子可以得出类似式(2-4)的薛定谔方程，解得类似式(2-22)的单电子态函数和类似式(2-20)的能量。从而可用来描述复杂原子的

电子结构，进而解释其化学性质和原子光谱；并且关于原子电子结构的原子轨道理论，已成为关于分子电子结构的分子轨道理论的理论基础，所以类氢原子轨道极为重要。

表 2.4　$\psi_{n,l,m}$（r，θ，ϕ）$(\rho\equiv\frac{2Z}{na_0}r)$

n	l	$\lvert m\rvert$	$\psi_{n,l,\lvert m\rvert}$（$r$，$\theta$，$\phi$）
1	0	0	$\psi_{1,0,0}=\psi_{1s}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}\exp(\rho/2)$
2	0	0	$\psi_{2,0,0}=\psi_{2s}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}(2-\rho)\exp(\rho/2)$
2	1	0	$\psi_{2,1,0}=\psi_{2p_z}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}\rho\exp(\rho/2)\cos\theta$
2	1	1	$\psi_{2,1,\lvert1\rvert}=\psi_{2p_x}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}\rho\exp(\rho/2)\sin\theta\cos\phi$ $\psi_{2,1,\lvert1\rvert}=\psi_{2p_y}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}\rho\exp(\rho/2)\sin\theta\sin\phi$
3	0	0	$\psi_{3,0,0}=\psi_{3s}=\frac{1}{18\sqrt{3\pi}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}(6-6\rho+\rho^2)\exp(\rho/2)$
3	1	0	$\psi_{3,1,0}=\psi_{3p_z}=\frac{1}{18\sqrt{2\pi}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}(4\rho-\rho^2)\exp(\rho/2)\cos\theta$
3	1	1	$\psi_{3,1,\lvert1\rvert}=\psi_{3p_x}=\frac{1}{18\sqrt{2\pi}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}(4\rho-\rho^2)\exp(\rho/2)\sin\theta\cos\phi$ $\psi_{3,1,\lvert1\rvert}=\psi_{3p_y}=\frac{1}{18\sqrt{2\pi}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}(4\rho-\rho^2)\exp(\rho/2)\sin\theta\sin\phi$
3	2	0	$\psi_{3,2,0}=\psi_{3d_{z^2}}=\frac{1}{36\sqrt{6\pi}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}\rho^2\exp(\rho/2)(3\cos^2\theta-1)$
3	2	1	$\psi_{3,2,\lvert1\rvert}=\psi_{3d_{xz}}=\frac{1}{36\sqrt{2\pi}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}\rho^2\exp(\rho/2)\sin2\theta\cos\phi$ $\psi_{3,2,\lvert1\rvert}=\psi_{3d_{yz}}=\frac{1}{36\sqrt{2\pi}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}\rho^2\exp(\rho/2)\sin2\theta\sin\phi$
3	2	2	$\psi_{3,2,\lvert2\rvert}=\psi_{3d_{x^2-y^2}}=\frac{1}{36\sqrt{2\pi}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}\rho^2\exp(\rho/2)\sin^2\theta\cos2\phi$ $\psi_{3,2,\lvert2\rvert}=\psi_{3d_{xy}}=\frac{1}{36\sqrt{2\pi}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}\rho^2\exp(\rho/2)\sin^2\theta\sin2\phi$

*二、角量子数和磁量子数的物理意义

由解类氢原子的薛定谔方程所得到的三个量子数 n，l，m 同该体系的力学量、能量、角动量、角动量在 z 轴的分量有密切关系。本节通过对量子数的物理意义的讨论，进一步说明波函数如何决定体系的各种力学量。

1. 主量子数 n

已在上一节中讨论，此处不再介绍。

2. 角量子数 l

电子的轨道角动量与角量子数 l 有关，在经典力学中一个宏观物体的角动量（亦称动量矩）定义为：

$$\vec{M}=\vec{r}\times\vec{p}$$

$\vec{r}$ 为坐标原点至物体的矢量，$\vec{p}$ 为物体的动量，× 表示矢量积，角动量 $\vec{M}$ 的方向垂直 $\vec{r}$ 和 $\vec{p}$。可求得角动量在三个坐标轴上的分量 M_x、M_y、M_z，以及角动量平方 M^2。

粒子也具有角动量及其有关的分量。根据**假设 3**，在量子力学中角动量及其有关的分量都用相应的算符表示。其中以角动量平方算符 $\hat{M}^2$、角动量在 z 轴分量算符 $\hat{M}_z$ 最重要。

已求得它们的球极坐标表示式为：

$$\hat{M}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi} \qquad (2\text{-}25)$$

$$\hat{M}^2=-\hbar^2\cdot\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \qquad (2\text{-}26)$$

用 $\hat{M}^2$ 作用于氢原子或类氢离子态函数 $\psi_{n,l,m}$，得到：

$$\hat{M}^2\psi=l(l+1)\hbar^2\psi$$

因为 $l(l+1)\hbar^2$ 是常数，所以这是一个本征方程，则电子在核外轨道运动的角动量平方有确定值：

$$M^2=l(l+1)\hbar^2 \qquad (2\text{-}27)$$

因而有，

$$M=\sqrt{l\ (l+1)}\hbar \tag{2-28}$$

由式（2-28）看出，角动量大小是量子化的，其值由量子数 l 决定，因此 l 为角量子数。其物理意义是决定电子轨道角动量的大小。

3. 磁量子数 m

角动量在 z 轴分量 M_z 的算符 $\hat{M}_z$ 为，

$$\hat{M}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$$

将 $\hat{M}_z$ 作用于类氢原子波函数 $\psi_{n,l,m}$ 得，

$$\hat{M}_z\psi=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}[R_{n,l}(r)\ \Theta_{l,m}(\theta)\ \Phi_m(\phi)]$$

代入式（2-17）得：

$$\begin{aligned}\hat{M}_z\psi&=-i\hbar R_{n,l}(r)\ \Theta_{l,m}\ (\theta)\ \frac{\partial}{\partial\phi}\ [\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp\ (im\phi)]\\&=-i\hbar\ [R_{n,l}(r)\ \Theta_{l,m}\ (\theta)\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp\ (im\phi)]\ im\\&=m\hbar\psi\end{aligned}$$

由于 $m\hbar$ 是常数，这又是一个本征方程，本征值 $m\hbar$ 则为角动量在 z 轴分量之值。

$$M_z=m\hbar=m\frac{h}{2\pi}\qquad m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots\pm l \tag{2-29}$$

因为一般外加磁场的方向定为 z 轴方向，所以角动量在 z 轴方向分量又称为角动量在磁场方向分量，由式（2-29）知，角动量在磁场方向的分量也是量子化的，其值由量子数 m 决定，所以称 m 为磁量子数。因此 m 的物理意义是决定电子轨道角动量在磁场方向分量的大小。

由这三个量子数 n，l，m 决定的态函数 $\psi_{n,l,m}$，描述原子中电子的运动，习惯上称为轨道运动。

三、类氢原子的原子轨道和电子云图形

1. 概述

原子的单电子态函数称为原子轨道。类氢原子态函数 $\psi_{n,l,m}$ 就是

一种原子轨道。为了能对原子轨道有一形象的认识，希望把解析式用几何图形表示出来。这对了解原子的结构和性质，了解原子化合为分子的过程都具有重要意义。

由于 $\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)$ 是 r、θ、ϕ 三变量函数，它的图象除了三个空间坐标外，还需要表示 ψ 值的坐标，即需要四维坐标，这样的图不易画出。但 ψ 可以表示成：

$$\psi_{n,l,m}(r,\ \theta,\ \phi)=R_{n,l}(r)\ Y_{l,m}(\theta,\ \phi)$$

式中　$R_{n,l}\ (r)$ ——径向态函数（原子轨道径向部分）；

　　　$Y_{l,m}$——角度态函数（原子轨道角度部分）。

分别画出径向态函数与角度态函数的图形，然后加以综合，可得态函数整体图形。对于几率密度 $|\psi|^2$ 也用类似办法处理。

已知与态函数 $\psi_{n,l,m}$ 对应的能量是由 $R_{n,l}\ (r)$ 解出的，它在定量计算中十分重要，$Y_{l,m}\ (\theta,\phi)$ 对 $\psi_{n,l,m}$ 的对称性和几何图形具有关键作用（有时轨道这个术语指的是 $Y_{l,m}\ (\theta,\ \phi)$，而不是整个 $\psi_{n,l,m}$ 函数）。

在下一章将强调指出，若两个原子轨道重叠形成化学键时，$Y_{l,m}\ (\theta,\phi)$ 决定最适宜的键角，所以 $Y_{l,m}\ (\theta,\phi)$ 对了解分子的构型是极为重要的。

已知 $|\psi\ (x,\ y,\ z)\ |^2$ 代表电子在点（x，y，z）出现的几率或该点附近的几率密度，空间各点 $|\psi|^2$ 数值的大小，反映电子在各点出现的几率的多少，几率在空间各点的数值分布，称为几率分布。由于电子主要出现在原子核周围，人们常常形象地把电子在核周围的几率分布，即 $|\psi|^2$ 的分布称为电子云或几率云。这并不是说电子真的象云那样分散，不再是一个粒子，而只是对电子行为具有统计性的一种形象说法。有时用小黑点的疏密程度来表示 $|\psi|^2$ 数值大小，小黑点密的地方几率大，从黑点疏的地方几率就小。这样只要给出态函数 $\psi_{n,l,m}$ 的具体函数形式，就可以计算电子出现在核周围各点的数值，并得到电子云图形。

在介绍电子云图形时，也采用类似轨道图形的方法，分别画出电子云的径向分布和角度分布图，再加以综合，可得电子云的整体

图形。

2. 原子轨道的径向部分与电子云径向部分

(1) 径向态函数图形

原子轨道径向部分 $R_{n,l}(r)$，又称为径向态函数，它只与 r 有关，同 θ、ϕ 无关，是球对称的。从 $R_{n,l}(r)$ 对 r 作图（图 2.3）。由图可见 $R_{n,l}(r)$ 的值随 r 不同可有正负值，因为几率的积分等于 1，所以随着 r 的增加，每种波函数的极限为零。由图中还可以看出节点 $[R_{n,l}(r)=0]$ 的数目为 $n-l-1$。在以节点到原点距离为半径的球面上，$R_{n,l}(r)=0$，因此称这球面为节面。函数 $R_{n,l}(r)$ 的节面同时也是态函数 $\psi_{n,l,m}$ 的节面。

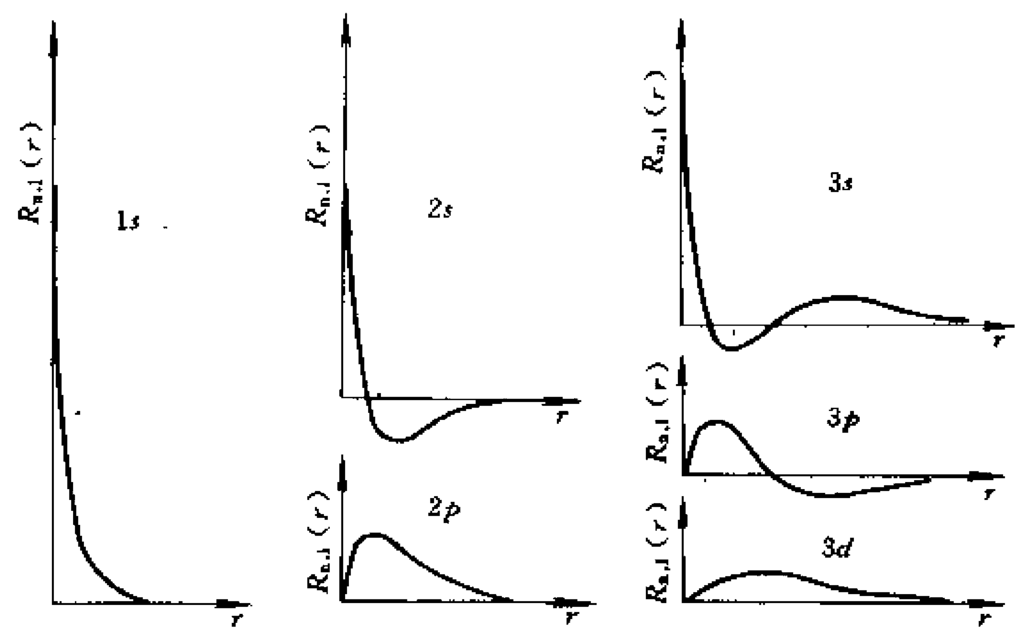


图 2.3 单电子原子波函数的 $R_{n,l}(r)$ -r 图

(2) 径向分布函数

关于电子云径向分布，常用的是给出电子在离核 r 处，电子在 r 和 $r+dr$ 之间的球壳内的几率。这意味着 $R^2_{n,l}(r)$ 必须与半径为 r 的球面关联，因此定义一个函数 D，

$$D=r^2R^2_{n,l}(r) \tag{2-30}$$

D 称为径向分布函数。其物理意义是电子在半径为 r 的球面单

位厚度的球壳内所出现的几率。图 2.4 示出氢原子几种状态的径向分布图。从图中看出，径向分布函数的节点数仍为 $n-l-1$ 个。表示在节点处电子出现的几率为零。

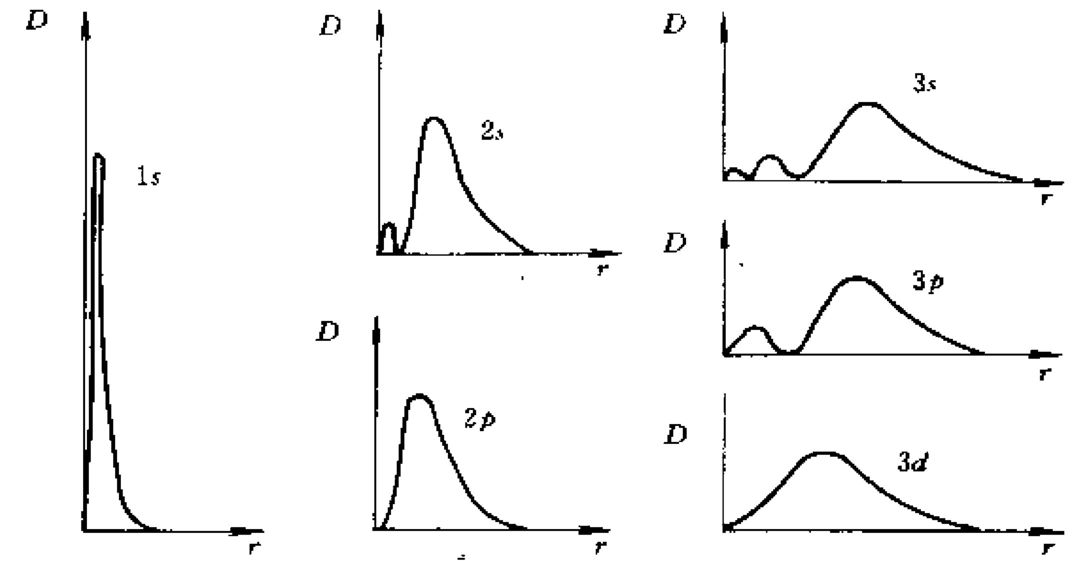


图 2.4 径向分布函数 $D=r^2R^2$ r 图

对于 ns 态，ψ_{ns} 只是 r 的函数，同 θ,ϕ 无关。由表 2.1、2.2 可知，

$$\psi_{ns}=R_{n,0}(r)\ \Theta_{0,0}(\theta)\Phi_0(\phi)=\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}R_{n,0}(r)$$

$$=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}R_{n,0}(r)$$

或

$$\psi_{ns}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}R_{n,0}(r)$$

也可以写成，

$$R^2_{n,0}(r)=(\sqrt{4\pi}\psi_{ns})^2=4\pi\psi^2_{ns}$$

代入式（2-30）得：

$$D=4\pi r^2\psi^2_{ns}$$

电子云径向分布函数图，更加直观地反映了电子出现几率随 r 的变化情况，因此还常讨论径向分布的**峰值。所谓峰值即电子在此位**

置的球壳内出现几率较周围其他位置大。峰值的数目为 $n-l$ 个。

例 2.1 试由氢原子基态态函数 $\psi_{1s}=\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$ 证明氢原子的径向分布函数图的极大值在 $r=a_0$ 处。

解：

$$D=4\pi r^2|\psi_{1s}|^2$$

$$\psi_{1s}=\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

极值条件为 $\frac{dD}{dr}=0$，即

$$\frac{dD}{dr}=d4\pi r^2\left(\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)\right)^2/dr$$

$$=\frac{8r}{a_0^3}\exp\left(\frac{2r}{a_0}\right)\left(1-\frac{r}{a_0}\right)=0$$

要此式成立，必须 $1-\frac{r}{a_0}=0$，即 $r=a_0$

3. 原子轨道角度分布与电子云角度分布

（1）原子轨道的角度分布

原子轨道角度部分即角度态函数 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$，只与变量 θ、ϕ 有关，所以原子轨道角度分布图，一般以 Y 对 θ,ϕ 画球极坐标图得来。选原子核为坐标原点，在每一个 (θ,ϕ) 方向上引一射线，取其长度等于 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 绝对值的线段，将这些线段的端点连接起来，在空间形成一个曲面，曲面内根据 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 为正号或负号标记。这样的图形称为原子轨道角度分布图（见图 2.6）。由于 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 与主量子数 n 无关，所以只要角量子数 l 和磁量子数 m 相同，这些原子轨道的角度部分就相同了。例如 $2p_z$，$3p_z$，$4p_z$ 它们的原子轨道角度部分分布图完全一样。

因为原子轨道 $\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)=R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta,\phi)$，而 $R_{n,l}(r)$ 只与 r 有关，与 θ，ϕ 无关，它是球对称的，所以 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 图象表示出 $\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)$ 在空间的伸展情况，表现出 ψ 的相对大小，这同电子出现的几率有关。因此原子轨道角度部分在讨论化学键的形成、变化和分子的构型中起着决定作用。由于 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 与变量

r 无关，可适用于任何有心力场，故类氢原子轨道角度分布图也适用于多电子原子体系。由此可见原子轨道角度分布图是十分重要的。

下面举例说明原子轨道角度分布图的具体画法。

(i) s 原子轨道角度分布图。s 状态 $l=m=0$，由表 2.1 和 2.2 查得：

$$\Phi_0=\frac{1}{\sqrt{2\pi}},\quad \Theta_{0,0}=\frac{1}{\sqrt{2}}$$

所以 $$Y_s=Y_{0,0}=\Theta_{0,0},\quad \Phi_0=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

这说明 s 状态的角度态函数与角度无关，所以 s 原子轨道的角度分布图是一个球面，半径为 $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$，球面内标记正号，如图 2.6 s 轨道所示。

(ii) p_z 原子轨道角度分布图。p_z 状态 $l=1$，$m=0$，从表 2.1 和 2.2 查得 $\Phi_0=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$，$\Theta_{1,0}=\frac{\sqrt{6}}{2}\cos\theta$，所以

$$Y_{p_z}=Y_{1,0}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

（a）求节面

$$Y_{1,0}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta=0$$

得 $\theta=90°$，节面为 xy 平面。

（b）极大值

$$\frac{dY_{1,0}}{d\theta}=\frac{d}{d\theta}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta=-\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta=0$$

解得 $\theta=0°$，$\theta=180°$。分别对应于 z 轴正方向和负方向，将其代入 Y_{p_z} 求得极大值分别为 $\sqrt{\frac{3}{4\pi}}$，$-\sqrt{\frac{3}{4\pi}}$。

（c）作图

由于 Y_{p_z} 与 ϕ 无关，可在 xz 平面作 Y_{Y_z} 的极坐标图，将不同 θ 值代入 Y_{p_z} 中，求得 Y_{p_z} 的相对大小 $Y_Y=Y_{p_z}/\sqrt{\frac{3}{4\pi}}$，见下表：

θ	0°	30°	45°	60°	90°	120°	135°	150°	180°
Y_Y	1.000	0.866	0.707	0.500	0.000	−0.500	−0.707	−0.866	−1.000

相对于原点分别作出表中 Y_{p_z} 所对应的点，把这些点连接起来，然后将此图形绕 z 轴旋转 2π 角度，其所围成的曲面为两个相切于原点的球面，这就是 p_z 轨道角度分布图（见图 2.5），图中正负号表示 Y_{p_z} 的正负性质。

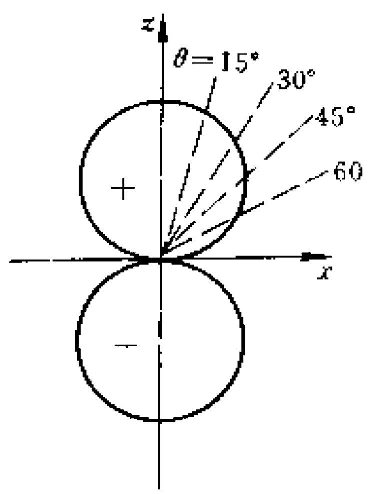


图 2.5 p_z 轨道的角度分布图

用上述同样的方法可以求得 Y_{p_x}、Y_{p_y} 及其他 $Y_{l,m}$ 的图形，如图 2.6 所示。这些图都是空间图形。

对这些图形作三点说明：(i) 图中标的“+”、“−”号，代表 $Y_{l,m}$ (θ,ϕ) 数值的正负。在考虑两个原子轨道重叠时，正负号具有重要意义，一般是同号相互加强成键，异号相互减弱不能成键；(ii) 这些图形都是空间图形，例如 s 态是球形对称的，p_x、p_y 和 p_z 轨道的图形是相切的双球面，贯穿双球面直径分别与 x、y 和 z 轴重合，d 轨道是类似于橄榄形的曲面交于原点；(iii) 除 s 态外，其他 $Y_{l,m}$ (θ,ϕ) 的空间分布都是有方向性的，类似于“花瓣”向空间一定方向伸展，并标有正、负号，一般称为“轨道瓣”，它对讨论化学键的方向性起着关键作用。

(2) 电子云的角度分布

角度波函数的平方 $|Y_{l,m}(\theta,\phi)|^2$ 随角度变量 (θ,ϕ) 的变化情况表示电子云的角度分布。在作 $Y_{l,m}$ (θ,ϕ) 的球极坐标图时，如果在方向为 (θ,ϕ) 的直线上取长度为 $|Y_{l,m}(\theta,\phi)|^2$，则得到电子云的角度分布图（见图 2.7）。对比图 2.6，发现两套图形极为相似。它们之间的主要区别有两点：(i) 电子云的角度分布图要比原子轨道的角度分布图细长，例如 p 轨道的角度分布图是两个相切的球面，

而其电子云的角度分布则象两个相接的鸡蛋形，这是因为 Y 值小于 1，Y^2 比 1 更小；(ii) 原子轨道角度分布有正负之分，而电子云角度分布均为正值，因为 Y^2 是正值。

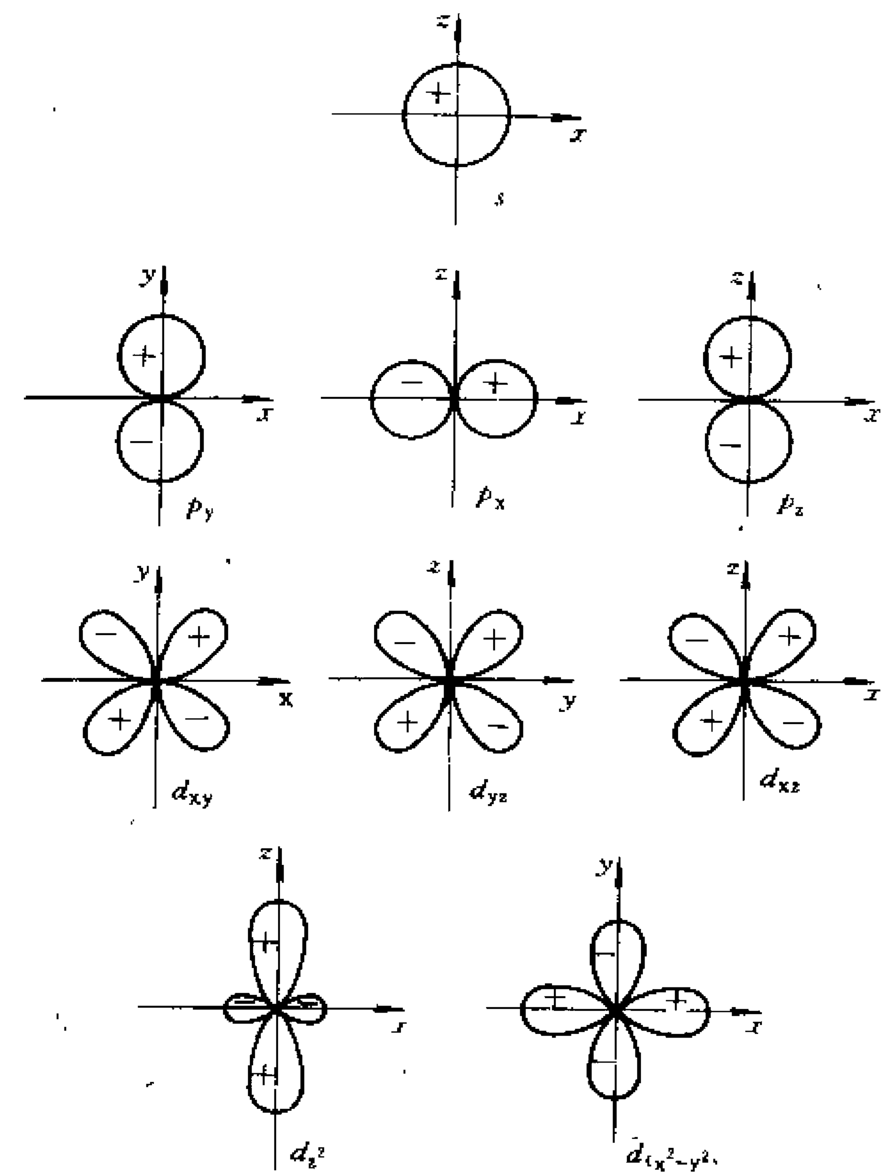


图 2.6 s、p、d 原子轨道的角度分布图

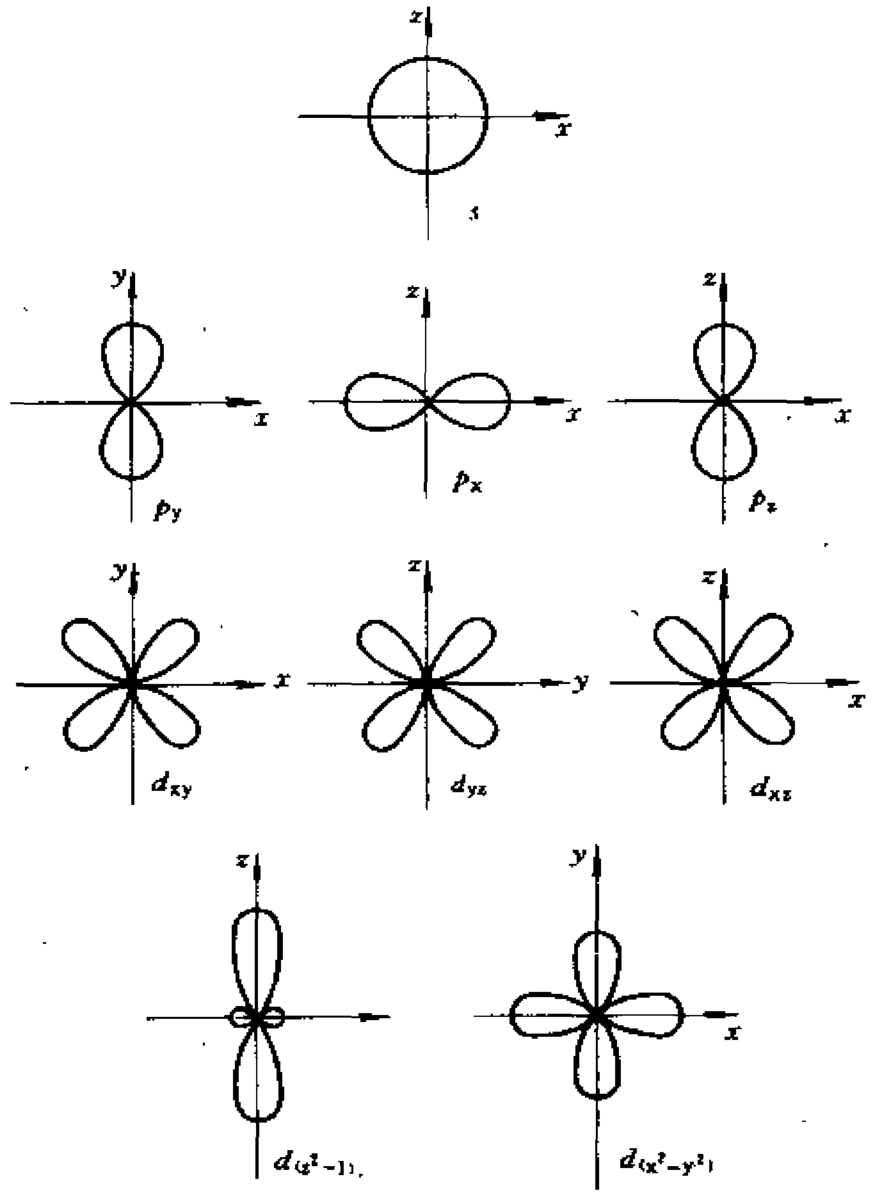


图 2.7 电子云的角度分布（Y^2）图

以上讨论电子云形状是从其径向分布和角度分布分别进行的，但它们均只反映了电子云分布的一个侧面，电子云的角度分布不是电子云的实际形状。要得出电子云实际形状，必须将相应的 $R^2(r)$ 与 $Y^2(\theta,\phi)$ 分布图加以综合考虑。从图 2.8 可看出电子云的实际形状（以小黑点图表示）和角度分布图是有区别的，其中以 $3p_z$ 最为明显。

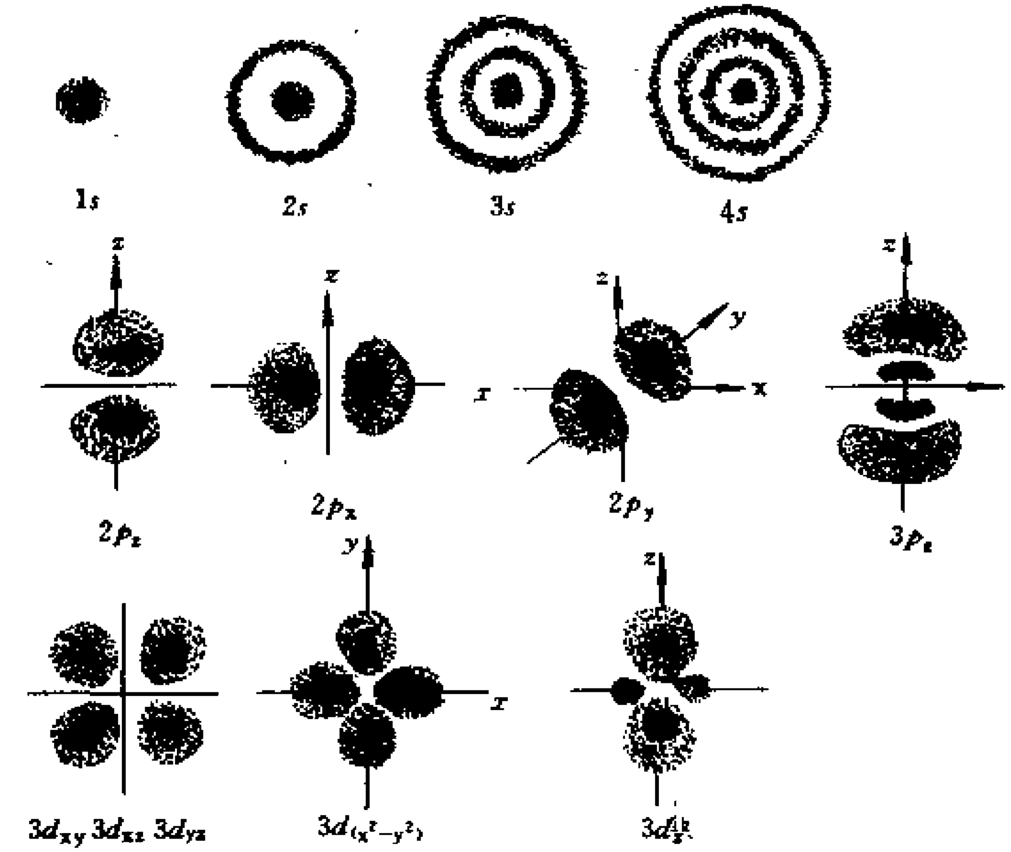


图 2.8 电子云示意图

四、多电子原子

核外有两个或两个以上电子的原子称为多电子原子。对于多电子原子体系仍采用波恩-奥根海默近似。体系的势能不仅要考虑核与电子之间的相互作用，而且还要考虑电子之间的相互作用，这后一项是多电子原子体系与单电子原子体系的主要区别。由于电子相互作用的存在，使势能项变得复杂，以至于精确求解薛定谔方程十分困难，只能采用一些近似方法求解。按照所采用的模型和近似程度不同，有几种近似方法。下面介绍一种物理意义比较明确的中心力场模型。

1. 氦原子的薛定谔方程

氦原子是最简单的多电子原子，通过求氦原子体系的薛定谔方程，可初步认识多电子体系的特点，进而推广到一般的多电子原子

体系。

氦原子有两个电子和一个电荷为$+2e$的原子核，应用波恩-奥根海默近似，认为原子核是静止的，取原子核为坐标原点，电子1和电子2的坐标分别为(x_1, y_1, z_1)和(x_2, y_2, z_2)，如图2.9所示。

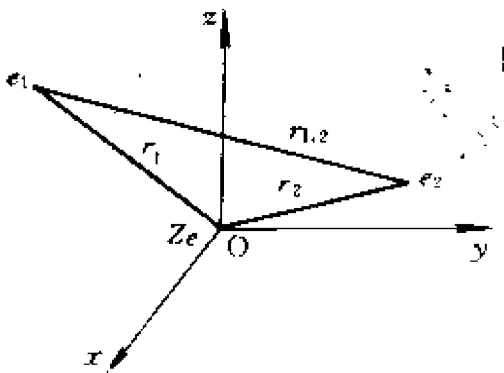


图 2.9　氦原子的坐标

根据量子力学基本假设，描写氦原子状态的态函数ψ应该是两个电子坐标的函数。

$$\psi=\psi\ (x_1,\ y_1,\ z_1;\ x_2、y_2、z_2) \tag{2-31}$$

氦原子的哈密顿算符是

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{1,2}}$$

第一、二项分别是电子1，2的动能算符，m是电子质量，∇_1^2和∇_2^2分别是关于两个电子坐标的拉普拉斯算符

$$\nabla_1^2=\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$$

$$\nabla_2^2=\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$$

第三、四项分别是电子1，2与核之间库仑吸引势能，其中Z是核电荷数，对于氦原子$Z=2$。r_1，r_2分别是电子1，2与核之间的距离。最后一项是两电子之间的排斥能，其中$r_{1,2}$是两电子间距离，且

$$r_{1,2}=\sqrt{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2}$$

氦原子的薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{1,2}}\right]\psi=E\psi \tag{2-32}$$

式中包含有$\frac{1}{r_{1,2}}$的排斥能项，在单电子体系的薛定谔方程中是不存在的，由于$r_{1,2}$涉及两个电子坐标，无法分离变量，不可能精确求解，只能采取近似方法。

2. 中心力场模型

将多电子问题简化为单电子问题处理。使排斥项$\frac{1}{r_{1,2}}$不出现，而是隐含在吸引势能项中，势能项化简为只与径向r有关，这就是中心力场模型。

对于氦原子中任意一个电子，例如电子1，可以认为它在核与电子2组成的库仑场中运动。

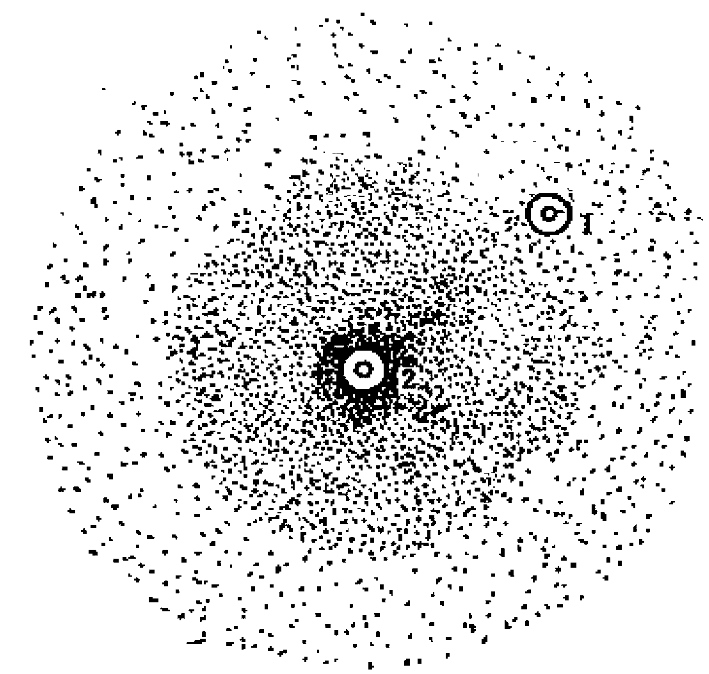


图 2.10　氦原子中作用电子1的势场简图

如图2.10所示，核对电子1是库仑吸引作用，电子1对电子2是库仑排斥作用。假设电子2的电子云是球形对称的，这意味着电子云只与半径r_2有关而与角度无关。从图2.10可以看出，在电子1和核之间，只有一部分电子2的电子云，将其记为σe，那些远离电子1的$(1-\sigma)e$部分电子云对电子1的作用很小，可以忽略，可以看出σ是r_1的函数，能够证明σe对电子1的作用，就象电荷σe集中在原点时对电子1的作用一样，因此排斥势能为，

$$V_{排斥}=\frac{\sigma e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} \tag{2-33}$$

而原子核Ze对电子1的吸引势能为，

$$V_{吸引}=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} \tag{2-34}$$

总的作用结果为：

$$V=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}+\frac{\sigma e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}=-\frac{(Z-\sigma)\ e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}=-\frac{Z^* e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} \tag{2-35}$$

$(Z-\sigma)$ 称为有效核电荷，用 Z^* 标记。可以认为电子 2 的部分电子云 σe，对电子 1 的排斥作用，相当于抵消原子核对此电子的吸引，使核电荷从 Z 减少到 $Z-\sigma$，起到了屏蔽核电荷的作用，故 σ 称为屏蔽常数。

这样双电子体系的薛定谔方程，可化简为两个单电子体系的薛定谔方程，对子电子 1 为：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2-\frac{Z^* e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}\right)\ \psi_1=E_1\psi_1 \tag{2-36}$$

同样，对子电子 2 有：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2-\frac{Z^* e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}\right)\ \psi_2=E_2\psi_2 \tag{2-37}$$

式（2-36）或（2-37）与单电子体系的薛定谔方程形式相同，显然可用分离变量法求解，其结果可直接写出：

$$\psi_{n,l,m}(r,\ \theta,\ \phi)\ =R'_{n,l}(r)\ \Theta_{l,m}(\theta)\ \Phi_m(\phi) \tag{2-38}$$

$$E_n=-\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\frac{Z^{*2}}{n^2}\quad n=1,\ 2,\ 3,\ \cdots \tag{2-39}$$

或

$$E_n=-\frac{me^4}{2\ \hbar^2(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{Z^{*2}}{n^2} \tag{2-40}$$

按式（2-36）或（2-37），分别解得态函数 ψ_1 和 ψ_2，相应的能量为 E_1 和 E_2，则氦原子体系的全态函数和总能量 E 分别为：

$$\psi=\psi_1\psi_2$$

$$E=E_1+E_2$$

3. *N* 电子原子的薛定谔方程

可将应用中心力场模型处理氦原子体系的结果直接推广到 N（$N>2$）电子原子体系。对于含有 N 个电子的原子，每个电子 i 在原子核和其他（$N-1$）个电子所产生的势场中运动，视这（$N-1$）

个电子的电子云分散在核周围，对原子核是球对称分布。体系中（$N-1$）电子对第 i 个电子（$i=1,2,3,\cdots,N$）的瞬间排斥势能，近似看作电荷 $\sigma_i e$ 集中在原点时对电子 i 的作用一样，它只是 r_i 的函数，于是，势能 $V_{排斥}$ 为：

$$V_{排斥}=\frac{\sigma_i e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} \tag{2-41}$$

再加上核对电子 i 的吸引势能，得电子 i 在原子中的势能 V_i 为：

$$V_i=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}+\frac{\sigma_i e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}=\frac{(Z-\sigma_i)\ e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}$$
$$=\frac{Z^* e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} \tag{2-42}$$

其中 $Z^*=Z-\sigma_i$，Z^* 称为有效核电荷。

这样，对于第 i 个电子的薛定谔方程为：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2-\frac{Z^* e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}\right)\ \psi_i=E_i\psi_i \tag{2-43}$$

$i=1,2,3,\cdots,N$，ψ_i 是体系中第 i 个电子的态函数。显然式（2-43）是单电子薛定谔方程，ψ_i 和 E_i 可分别由式（2-38）和（2-39）求出。

由中心力场近似模型求解的单电子态函数与解类氢原子薛定谔方程求得的单电子态函数，都符合“轨道”的定义，故都称为原子轨道。两者的差别只在于径向态函数 $R'_{n,l}(r)$ 上，只要将类氢径向态函数中的 Z 换成 $Z^*=(Z-\sigma_i)$，就得到多电子原子体系中心力场模型中的单电子径向态函数；而角度态函数 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 两者完全相同。因此，多电子原子和单电子原子的角度态函数的分布图以及电子云的分布图是完全一样的。对比式（2-38）和（2-22）可以看到，多电子原子中的单电子态函数仍然用 n,l,m 三个量子数来规定，记为 $\psi_{n,l,m}$。这种近似也被称为单电子近似。

对比式（2-20）和（2-40）能量表达式，可以看出两者形式很相似。只是类氢原子的能量仅与核电荷 Z 及主量子数 n 有关；而多电子原子体系的单电子能量还和 σ_i 有关，σ_i 与 i 电子本身所处的状态，其他电子的数目和状态都有关系，而电子的状态不仅与主量子数 n

有关，还与角量子数 l 有关，因而 i 电子的能量不仅与 Z，n 有关，还与 l 有关。

整个原子的完全态函数 ψ 为，

$$\psi(1,\ 2,\ \cdots,\ N)=\psi(1)\ \psi(2)\ \cdots\psi(N) \qquad (2\text{-}44)$$

整个原子体系的能量 E 为：

$$E=E_1+E_2+\cdots+E_n \qquad (2\text{-}45)$$

4. 屏蔽效应和钻穿效应

(1) 屏蔽效应

中心力场模型将 i 电子与其他电子间的排斥作用，考虑为部分抵消了原子核对 i 电子的吸引，即相当于核电荷从 Ze 减少 $(Z-\sigma_i)\ e$。这种将其他电子对所考虑电子的排斥作用，归结为抵消一部分核电荷吸引作用的效应称为屏蔽效应，σ_i 称为其他电子对第 i 个电子的屏蔽常数。它可以表示为：

$$\sigma_i=\sum_{j}^{\sigma}\sigma_{i,j} \qquad (i\neq j) \qquad j=1,\ 2\cdots \qquad (2\text{-}46)$$

σ_{ij}，表示其他电子 j 对电子 i 的屏蔽常数。j 表示除 i 电子以外的所有电子求和。σ_i 可由量子力学计算得出，也可以用半经验方法估算。在 1930 年斯来脱（Slater）提出估算 σ_i 的经验规则：将电子按内外次序分组|1s|2s，2p|3s，3p|3d|4s，4p|4d|4f|5s，5p|等；外面各组电子对内电子不产生屏蔽 $\sigma=0$；同一组电子的屏蔽常数 0.35（但 1s 同组电子的屏蔽常数为 0.30）；两相邻组，内组电子的屏蔽常数为 0. 85，更内组电子的屏蔽常数为 1.00；如果是 d、f 电子，相邻内组和更内组电子的屏蔽常数都是 1.00。

*(2) 钻穿效应

从图 2. 4 看出径向分布函数图的特点是有 $(n-l)$ 个峰，当 n 相同，l 越小峰越多，而且第一个峰离核越近。例如 3s 有三个峰，第一个峰离核最近；3p 有两个峰，第一个峰离核较 3s 的第一个峰离核略远；3d 只有一个峰，离核较 3s，3p 第一峰更远。这种钻得深的小峰对降低原子轨道能量起重要作用。因为小峰在近核处受到其他电子屏蔽少，有效核电荷 Z^* 的值大，而且 r 又小，因而其轨道能量较

低，所以能量次序为 $3s<3p<3d$。由于 l 不同，轨道电子云的径向分布函数不同，电子云第一峰离核远近不同，因而能量不同，此现象称为电子云的钻穿效应。它和原子的物理化学性质有密切关系。

多电子原子体系，由于核外电子之间的排斥作用，采用中心力场模型近似处理的结果，得到原子轨道能量表示式有别于类氢原子轨道能量。对这种现象引进了屏蔽效应与钻穿效应，从两个不同角度来认识：一种认识是把电子之间的排斥看成部分抵消了核对电子的引力势能，起了屏蔽核电荷的作用，称为屏蔽效应；另一种考虑是应用类氢原子径向分布函数图形来作近似分析，强调第一个小峰在降低轨道能量方面的作用，称为钻穿效应。

(3) 多电子原子轨道的能量

对于类氢原子的原子轨道能量，只由主量子数 n 决定，因此 ns 与 np 轨道能量相同。对于多电子原子体系，根据中心力场模型，原子轨道能量［见式（2—40）］：

$$E=-\frac{me^4}{2\ \hbar^2 n^2}\frac{Z^{*2}}{(4\pi\varepsilon_0)^2}=-\frac{me^4}{2\ \hbar^2 n^2}\frac{(Z-\sigma_i)^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2}$$

由于 σ_i 不仅与 n 有关，还与角量子数 l 有关，所以多电子体系原子轨道的能量也与 l 有关。但是，按着斯来脱方法，原子轨道能 E_{2s}和 E_{2p}相同，实际上多电子原子的 E_{2s}和 E_{2p}是不同的，这说明此方法只是近似的。为此，根据实验结果，并结合式（2-40）对多电子原子轨道能量高低，得出如下一些规律。

(i) 对于 l 相同，n 不同的原子轨道能量，随着 n 增大轨道的能量增大，因此有：

$$\begin{gathered}1s<2s<3s<4s<5s\cdots\\2p<3p<4p<5p<\cdots\\3d<4d<5d\cdots\\4f<5f<\cdots\end{gathered} \qquad (2\text{-}47)$$

(ii) 对于 n 相同，l 不同的原子轨道，由于钻穿效应原子轨道能量次序为：

$$ns<np<nd<nf$$

(iii) 对于 n 和 l 都不相同的轨道能量，可根据屏蔽效应和钻穿效应进行估计，但不能准确地判断，各原子轨道的能量不是固定不变的，而是随原子序数 Z 的改变而变化，一般地说，随着 Z 增大轨道能量下降。计算表明对于 $4s$ 与 $3d$ 轨道，当 $Z\leqslant 7$ 时 $E_{3d}<E_{4s}$；当 $8\leqslant Z\leqslant 20$ 时 $E_{4s}<E_{3d}$；当 $Z\geqslant 21$ 时 $E_{3d}<E_{4s}$。因为当 Z 足够大，随 l 不同，引起能量变化变小，此时原子轨道能量主要由 n 决定。

例 2.2 试计算锂原子（Li）$1s$ 电子和 $2s$ 电子的能量。

解：锂原子的核电荷 $Z=3$，核外有 3 个电子，电子的排布为 $1s^2 2s^1$。对于 $1s$ 电子，外层 $2s$ 电子的屏蔽常数 $\sigma_{2s,1s}=0$。同层 $1s$ 中的一个电子对另一个电子的屏蔽常数 $\sigma_{1s,1s}=0.3$，所以总屏蔽常数为：

$$\sigma_{1s}=0.3 \quad Z^*=3-0.3=2.7$$

$$E_{1s}=-\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2h^2}\frac{2.7^2}{1^2}$$

$$=-13.6\frac{(2.7)^2}{1}$$

$$=-99.1\text{eV}$$

对于 $2s$ 电子，每个 $1s$ 电子对它的屏蔽常数 $\sigma_{1s,2s}=0.85$，故总屏蔽常数

$$\sigma_{2s}=2\times 0.85=1.7,\ Z^*=3-1.7=1.3$$

$$E_{2s}=-13.6\frac{1.3^2}{2^2}$$

$$=5.75\text{eV}$$

由此得到锂原子的第一电离能为 5.75eV。

综上所述，尽管多电子原子中存在着复杂的电子间相互作用，但在单电子近似下，采用中心力场模型后，可得到各个电子的单电子波函数——原子轨道，这些轨道仍可象类氢原子轨道那样用量子数 n，l，m 标识，其角度波函数与类氢原子的相同，对其径向波函数只需将 Z 换成 $Z^*=Z-\sigma_i$ 即可。整个原子的全波函数等于各原子轨道之积。原子轨道的能量不仅与 n，Z 有关，还与 l 有关。整个原子的能量等于在各原子轨道上运动的电子的能量之和。

五、电子的自旋

用态函数 $\psi(x, y, z)$ 描述原子中电子的运动，习惯上称为轨道运动，它由量子数 n，l，m 来决定。实验发现，电子除了轨道运动以外，还有自旋运动。只有认识了自旋运动才能解决多电子原子的结构问题。

1. 施登-盖拉赫（Stern—Gerlach）实验

证明电子具有自旋实验之一是施登-盖拉赫实验。在高度真空的容器中，使一束处于 s 态的氢原子通过非均匀的磁场，线束发生偏转，并分裂为两条，见图 2.11。测得它们在磁场方向（设 z 轴方向）两个投影值是

$$M_{sz}=\pm\mu_B$$

$$\mu_B=\frac{e\hbar}{2m} \qquad (2\text{-}48)$$

式中 μ_B——玻尔磁子，$\mu_B=9.273\times10^{-24}\text{A}\cdot\text{m}^2$。

这说明原子具有磁矩，它在通过非均匀磁场时受力而改变方向。已知磁矩和角动量有密切关系，通常是有磁矩必有角动量。但由于实验用的氢原子处于 s 态，$l=0$，则轨道角动量 $M_l=\sqrt{l(l+1)}\hbar=0$，因而无轨道磁矩。但测得这磁矩在 z 轴投影为 $\pm\mu_B$（玻尔磁子），由于原子核的磁矩很小，大约是 μ_B 的几千分之一，故 μ_B 不可能是原子核的，所以必是与电子运动有关的磁矩，已知电子的轨道磁矩为零，这磁矩只能和电子的另外一种运动有关，这也说明人们对电子的描述是不完全的。1925 年，年龄不到 25 岁的两位荷兰学者马仑贝克（Uhlenbeek）与古兹米特（Goudsmit），为了解释这一实验以及有关的实验现象，提出了电子自旋假设。

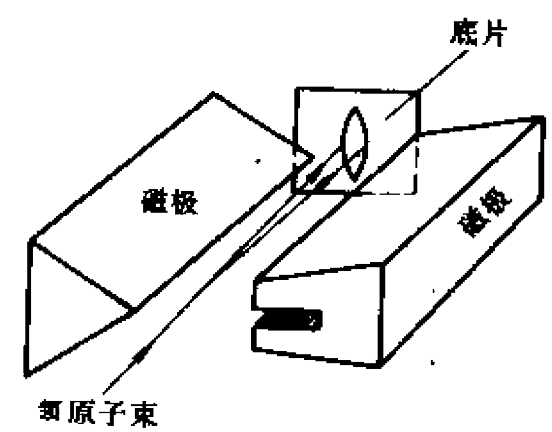


图 2.11 施登-盖拉赫实验

2. 电子自旋假设

(i) 每个电子都有自旋运动。自旋角动量的值 M_s 由自旋量子数 s 决定，s 的值只能取 $\frac{1}{2}$。

$$M_s=\sqrt{s(s+1)}\hbar \qquad (2\text{-}49)$$

(ii) 自旋角动量在磁场方向的分量 M_{sz}，只能取两个数值

$$M_{sz}=m_s\hbar \qquad m_s=\pm\frac{1}{2} \qquad (2\text{-}50)$$

m_s 称为自旋磁量子数，只能取两个数值：$\pm\frac{1}{2}$。

(iii) 电子自旋磁矩在磁场方向的分量 μ_{sz} 与自旋角动量在磁场分量的关系为

$$\mu_{sz}=-\frac{e}{m}M_{sz}$$

代入式（2-50），得

$$\begin{aligned}\mu_{sz}&=-\frac{e}{m}(\pm\frac{\hbar}{2})\\&=\mp\frac{e\hbar}{2m}=\mp\mu_B \qquad (2\text{-}51)\end{aligned}$$

这表明自旋磁矩在磁场方向的分量，只可能取两个数值，正好与实验结果式（2-48）相符。

自旋运动有相应的自旋态函数。由于自旋磁量子数 $m_s=\pm\frac{1}{2}$，表示两种自旋状态，对于 $m_s=\frac{1}{2}$ 的自旋状态用自旋态函数 α 表示，对于 $m_s=-\frac{1}{2}$ 的自旋状态用自旋态函数 β 表示。化学上用符号↑和↓分别表示自旋 α 态和 β 态。

以前只考虑电子的轨道运动，没有考虑电子的自旋运动，因此描述原子中单电子的完全态函数应包括四个量子数（n、l、m、m_s），包括轨道运动和自旋运动两部分。一般而言，电子自旋运动和轨道运动相互作用较小，在忽略这种相互作用的前提下，单电子的完全态函数可以表示为轨道态函数与自旋态函数的乘积。

$$\psi_{n,l,m,m_s}=\psi_{n,l,m}\eta_{m_s} \qquad (2\text{-}52)$$

η_{m_s} 表示自旋态函数，代表 α 态或 β 态。

如上所述，电子的自旋运动如同它的电荷和质量一样，应视为固有性质。它在经典力学中没有对应的类比概念。通常认为自旋是电子绕自身轴线转动的说法，只是一种借用的形象描绘。电子自旋本质是量子力学的，不能用经典力学中的机械运动来描述。除了电子以外，其他微粒（如质子、中子等）也都有各自的自旋运动。

** 六、基态原子核外电子排布的原则

基态原子核外电子的排布是原子结构中的一个基本问题。前两节讲述了多电子原子中单电子的运动状态，可以用原子轨道描述，在电子自旋运动的基础上，容易理解核外电子的排布问题。无机化学曾讲述基态原子核外电子在原子轨道上的排布遵循着保里原理、能量最低原理、洪特规则等原则，本节将进一步讲述这三个原则。

1. 保里（Pauli）原理

描述原子的单电子运动状态，需要用四个量子数 n、l、m、m_s，或者说描述电子运动状态的完全态函数，除了包括空间坐标外，还包括自旋坐标。

对于 N 电子体系，由于电子的静质量，电荷和自旋完全相同，又由于粒子的波动性，无法“跟踪”两个电子的各自运动，因而无法分辨它们。在量子力学中，这类体系称为全同粒子体系。现讨论对于这种体系，交换其中任意两个粒子的坐标，能否引起体系状态改变。为方便起见，不妨研究由两个全同粒子组成的体系，其完全态函数为：

$$\psi(x_1, y_1, z_1, m_{s1}; x_2, y_2, z_2, m_{s2})=\psi(1, 2)$$

式中 1，2 分别为电子 1 和电子 2 的全部坐标。当交换两个电子的坐标时，完全态函数为

$$\psi(2, 1)$$

但它们应描述同样的状态。又因为有物理意义的是 $|\psi|^2$（几率密度），所以两粒子交换坐标时 $|\psi|^2$ 应保持不变，即

$$|\psi(1, 2)|^2=|\psi(2, 1)|^2$$

等式两边开方有如下关系：

$$\psi(1,2)=\pm\psi(2,1)$$

推广到一般有，

$$\psi(1,2,\cdots,i,\cdots,N)=\pm\psi(2,1,\cdots,i,\cdots,N) \tag{2-53}$$

上式取正号时，表示电子交换坐标后完全态函数不变，称为对称态函数；取负号表示电子交换坐标后，态函数变号，称为反对称态函数。

大量实验表明，用来描述多电子体系的完全态函数，对于交换其中任意两个电子的坐标后，态函数必须是反对称的，这就是保里原理。

现在来考虑氦原子的基态，两个电子都处于 $1s$ 轨道，即两个电子分别处于 $1s(1)$，$1s(2)$ 状态，氦原子的轨道态函数为 $|s(1)|s(2)$。氦原子的完全态函数应该包括电子的自旋态函数，若忽略电子的自旋-轨道相互作用，可以写成：

$$\psi(1,2)=[1s(1)\alpha(1)][1s(2)\beta(2)] \tag{2-54}$$

式中 α——代表 $m_s=\frac{1}{2}$ 电子的自旋态；

β——代表 $m_s=-\frac{1}{2}$ 电子的自旋态。

可以看到交换电子坐标后，

$$\psi(1,2)\neq\psi(2,1)$$

式（2-54）不符合保里原理，是非对称的。

为了符合保里原理，只有组成如下态函数。

$$\psi(1,2)=1s(1)1s(2)[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)] \tag{2-55}$$

可以证明式（2-55）交换电子坐标后，有

$$\psi(1,2)=-\psi(2,1)$$

故此式是氦的基态完全态函数。

由式（2-55）可以看出，在一个多电子原子中，不允许有两个电子具有完全相同的四个量子数（n，l，m，m_s），或者说在一个原子轨道中，最多只能有两个电子。

2. 能量最低原理

在不违背保里原理的前提下，电子的排布尽可能使体系的能量最低。

按中心势场模型体系的总能量等于填充各原子轨道能量之和，体系能量的高低直接由原子轨道能量的高低来决定，原子轨道的填充顺序即是原子轨道能级高低次序。但近来对这种观点提出异议，主要是自洽场模型的计算所得原子轨道能量不同于上述中心力场模型的结果，而且从轨道能量概念出发，得出原子体系的总能量不等于原子轨道能量之和，这一结论与实验结果相符合。

按最低能量原理，原子核外电子的排布应使体系的总能量为最低。由于影响原子轨道能量高低有多种因素，情况比较复杂，为此根据经验规律来决定原子核外电子的填充次序问题。我国科学家徐光宪从大量光谱数据归纳出经验规律：在绝大多数情况下，核外电子按（$n+0.7l$）的次序排布在各原子轨道上。他建议把 $n+0.7l$ 的第一位数相同的各能级合成一组，称为“能级组”，例如 $4s$、$3d$ 和 $4p$ 的（$n+0.7l$）依次等于 4.0，4.4 和 4.7，它们的第一位数字是 4，因而合并为一组，称为第四能级组。在此组内能级高低次序一般为 $4s<3d<4p$。

图 2.12 给出了原子轨道的填充次序，图中每个圆圈代表一组量子数（n，l，m）所表示的状态。显然按这种次序填充的原子，体系能量应最低，满足能量最低原理。

这里把经验规律（$n+0.7l$）值的大小理解为电子实际填充次序，没有把它看成描述轨道能级的高低。

图 2.12 所示的“能级组”与元素周期表的“周期”相对应。能级组内轨道所能容纳的电子数目与各相应周期所包含的元素数目是相等的。在原子轨道填充顺序中，值得注意的是 $3d$ 排在 $4s$ 之后，$4d$ 排在 $5s$ 之后，$4f$、$5d$ 排在 $6s$ 之后，$5f$、$6d$ 排在 $7s$ 之后。由于 d 轨道在四、五、六能级组中出现，使得四、五、六周期中包含 10 个过渡元素。又由于第六能级组出现了可容纳 14 个电子的 $4f$ 轨道，又使第六周期包含14个镧系元素。这就是过渡元素、镧系元素“推

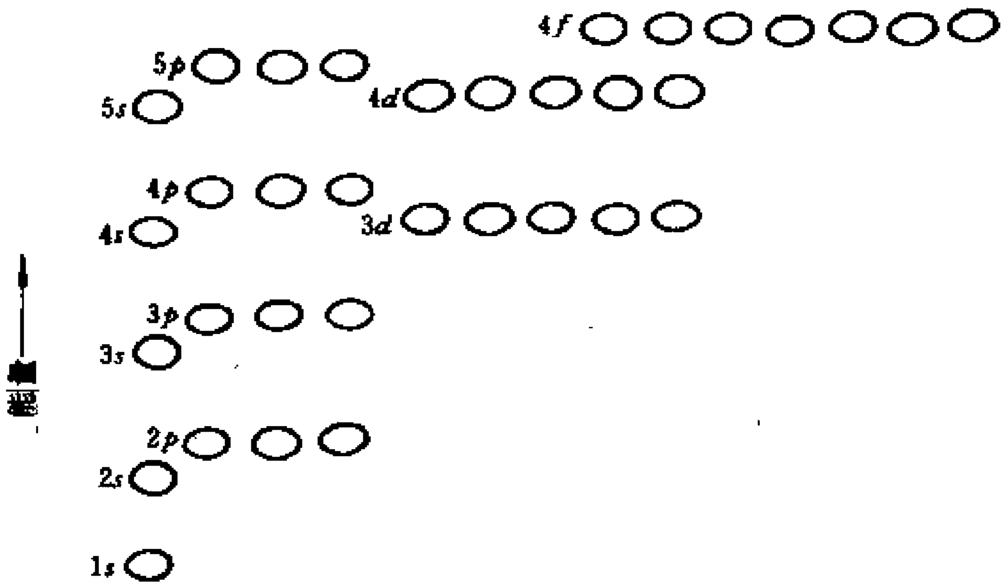
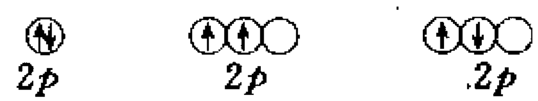


图 2.12　原子的电子能级示意图

迟”出现的原因。

3. 洪特规则

洪特（Hund）规则：在等能量（n、l 相同）的轨道上，自旋平行电子数最多时，原子的能量最低，所以在能量相同的轨道上，电子尽可能分占不同的轨道，且自旋平行，以求电子间的排斥势能最低。例如碳原子（$Z=6$），对于 $2p$ 电子有下面三种构型都不违背保里原理。



但洪特规则应该选择中间一种，因此碳原子的基态构型是：

$$1s^2\ 2s^2\ 2P_x^1\ 2P_y^1$$

洪特规则是从大量光谱数据中总结出来的，是对能量最低原理的一个补充规则，它在电子的排布上起着重要作用。

还有原子轨道的全充满、半充满或全空的状态也是一种相对比较稳定的状态，即

全充满　p^6 或 d^{10} 或 f^{14}

半充满　p^3 或 d^5 或 f^7

全　空　p^0 或 d^0 或 f^0

因此，在第四周期中，Cr 不是 $4s^2 3d^4$ 而是 $4s^1 3d^5$，因为 d^5 半充满；Cu 不是 $4s^2 3d^9$ 而是 $4s^1 3d^{10}$，因为 d^{10}全充满。同样，在第五周期中，Mo 不是 $5s^2 4d^4$ 而是 $5s^1 4d^5$；Pd 不是 $5s^2 4d^8$ 而是 $5s^0 4d^{10}$；Ag 不是 $5s^2 4d^9$ 而是 $5s^1 4d^{10}$，都是满足半充满或全充满来解释。绝大多数基态原子核外电子遵守以上原则，但也有例外，尚待进一步研究。

* 七、原子光谱项

在采用中心力场近似模型处理多电子原子体系时已经得到，原子中的单个电子的轨道运动状态可用量子数 n、l 和 m 规定。此外电子的自旋运动状态由自旋量子数 m_s 规定。电子的轨道能量近似由主量子数 n 和角量子数 l 决定。下面介绍由什么决定原子状态、原子的能级。

1. 原子状态

原子状态必定与核外电子的运动状态有密切关系，由于应用量子数 n、l、m 和 m_s 规定的电子的运动状态是近似处理的结果，忽略了电子的轨道与自旋的电磁相互作用，因此原子整体的运动状态，不能用各个电子运动状态的简单加和表示。但是电子各种角动量的偶合，体现了电子轨道与自旋之间的电磁相互作用。因此，作为一种近似方法应用角动量的偶合，求得的总轨道角动量量子数 L，总自旋量子数 S，总角动量量子数（或称内量子数）J 以及总角动量在磁场方向分量总磁量子数（或称磁内量子数）m_J，L，S，J 和 m_J 称为原子量子数。一般用来表示原子的状态。

目前关于角动量的偶合有两种近似处理方法。一种处理方法是 L-S 偶合，又称罗素-桑德斯（Russell-Saunders）偶合。将原子内每个电子的轨道角动量偶合成总轨道角动量，自旋角动量偶合成总自旋角动量，然后再将两者偶合成总角动量。一般轻原子（原子序数 $Z\leqslant 40$）采用 L-S 偶合。因为轻原子核外电子比较密集，电子之间距离较小，每个电子的“轨道”与“自旋”的相互作用比各电子之间的作用弱，所以采用 L-S 偶合比较适宜。

另一种处理方法是 j-j 偶合。先将每一电子的轨道角动量与自

旋角动量偶合成每个电子的总角动量，然后再将各电子的总角动量偶合成原子中全部电子的总角动量，即原子的总角动量。具体做法是将每个电子的 s 和 l 偶和成内量子数 j，再将各电子的 j 偶合成 J。这种偶合适用于原子序数 $Z>40$ 的重原子。因为重原子核外电子比较稀疏，电子间距离较大，每个电子的轨道与自旋相互作用比各电子之间的作用强，所以采用 j-j 偶合将会得到更好的近似结果。这里只介绍 L-S 偶合。

（1）原子总轨道角量子数 L

总轨道角动量 M_L 与原子总轨道角量子数 L 的关系为：

$$M_L=\sqrt{L(L+1)}\hbar \tag{2-56}$$

根据量子力学偶合规则，原子的总轨道角动量量子数 L 等于每个电子的轨道角量子数 l_i 的矢量和（应理解为对应角动量的偶合）。

$$\vec{L}=\sum\vec{l}_i$$

如果体系含有多个电子，先求出两个电子的角量子数的矢量和，再求与第三个电子的角量子数的矢量和，依此类推。若一个电子的角量子数为 l_1，另一个为 l_2，其矢量和由柯来勃希-高登（Clebsch-Gordan）数列给出：

$$L=(l_1+l_2),\ (l_1+l_2-1),\ \cdots,\ |l_1-l_2|$$

当矢量 l_1 与 l_2 平行，有最大值；当它们反平行时有最小值 $|l_1-l_2|$，取绝对值是因为总轨道角动量量子数取负值无意义。对于 l_1 与 l_2 其他一些取向，数列给出一些中间值。这是一个经验规则。

例 2.3 有两个电子，一个是 $2p$ 电子（$l_1=1$），一个是 $3d$ 电子（$l_2=2$）。

$$L=(l_1+l_2)=1+2=3$$

$$L=(l_1+l_2-1)=1+2-1=2$$

$$L=|l_1-l_2|=|1-2|=1$$

对于 L 值的全部状态，也用和单电子体系一样的符号表示。不过多电子体系用大写字母表示：

$L=0$	1	2	3	4	5	6
S	P	D	F	G	H	I

（2）原子总自旋量子数 S

总自旋角动量 M_S 与总自旋量子数 S 的关系为：

$$M_S=\sqrt{S(S+1)}\hbar \tag{2-57}$$

关于总自旋量子数 S 用类似求总轨道角量子数的方法由柯来勃希-高登数列求得。对于自旋量子数为 s_1 与 s_2 的两个电子，总自旋量子数 S 可由下列规则求得

$$S=|s_1+s_2|,\ |s_1-s_2|$$

由于 $s=\frac{1}{2}$，所以 S 的值只能是1和0，当电子数等于3时，再用一次角动量偶合规则求得 $S=\frac{3}{2}$，$S=\frac{1}{2}$。容易看出当电子数为偶数时 S 取零或正整数；当电子数为奇数时 S 取正的半整数。

（3）总角动量量子数 J

原子的总角动量 M_J 与总角动量量子数 J 的关系为：

$$M_J=\sqrt{J(J+1)}\hbar \tag{2-58}$$

由 S 与 L 矢量加和成总量子数 J。

$$\vec{J}=\vec{S}+\vec{L}$$

用柯来勃希-高登数列求之，当 $L\geqslant S$ 时，J 有 $L+S$，$L+S-1$，$\cdots$，$|L-S|$，可取$2S+1$个数值。当 $S>L$ 时，J 有 $S+L$，$S+L-1$，$\cdots$，$|S-L|$，可取$2L+1$个数值。

在考虑多电子原子的核外电子的偶合时，很容易证明，由于保里不相容原理，全充满电子时的壳层(闭壳层）s^2，p^6，d^{10}或 f^{14}各个电子的轨道角动量及自旋角动量的矢量为零，简化了计算，因此只须考虑未充满壳层电子的贡献。

（4）原子的总磁量子数 m_J

原子总角动量在磁场方向的分量：

$$M_{Lz}=m_J\hbar$$

当 J 为整数时，$m_J=0$，±1，±2，$\cdots$，$\pm J$

当 J 为半整数时，$m_J=\pm\frac{1}{2}$，$\pm\frac{3}{2}$，…，$\pm J$

在 J 一定时有 $2J+1$ 个 m_J 值。

2. 原子光谱项

原子状态由 L、S、J 和 m_J 规定，原子光谱和原子磁性质实验指出，L、S 和 J 不同的原子状态，其能量有所差别。这正反映了原子的轨道角动量、自旋角动量和总角动量的不同，表明电子的相互作用情况的不同，其中包括电子之间的电磁相互作用的不同，因此量子数 L、S、J 规定了原子整体能级。

在光谱上常把具有总轨道角动量量子数 L，总自旋量子数 S 的一组原子状态称为光谱项，并用如下符号表示：

$$^{2S+1}L \tag{2-59}$$

当 $L=0$，1，2，3…数值时，分别用 S、P、D、F…标记。将 $2S+1$ 的数值写在 L 的左上角，自然知道了 $2S+1$，也就知道了 S。在大多数情况下，S 和 L 的数值对能级的影响较大，J 值对能级影响较小，常常不考虑 J 值，称 ^{2S+1}L 为光谱项。有时需要将 J 值写在 L 的右下角，定义为光谱支项。

$$^{2S+1}L_J \tag{2-60}$$

对于给定的 J，m_J 所取的数值有 $2J+1$ 个，故每一个光谱支项还包括 $2J+1$ 个状态，当忽略自旋和轨道相互作用时，这些状态均属于同一能级，但当存在外磁场时，总角动量在 Z 轴方向有 $2J+1$ 个不同取向，从而分裂成更细的 $2J+1$ 个能级，这就是塞曼效应。

$(2S+1)$ 叫光谱的多重性，当 $S=0$，$2S+1=1$ 称为单重态，当 $S=1$，$2S+1=3$，称为三重态。例如 ^1S 叫做单重 S 态，^3P 叫做三重 P 态等等。

通过以上讨论看出，光谱项反映了原子量子数和能级之间的关系。由洪特规则可确定能级最低的谱项。用光谱项语言叙述洪特规则如下。

(i) S 最大者能级最低，若 S 相同，则 L 最大者能级最低。这一规律叫做洪特第一规则。

(ii) 若 S 和 L 都相同，则对于半充满前的组态（如 p^1、p^2 或 d^1，d^2，d^3，d^4）导出的光谱支项而言，J 愈小能级愈低；而对于半充满后的组态（如 p^3，p^4，p^5 或 d^5，d^6，d^7，d^8，d^9）导出的光谱支项而言，J 愈大能级愈低。这一规律叫做洪特第二规则。

例如氢原子基态 $(1s)^1$，因 $l=L=0$，$S=J=\frac{1}{2}$，故基态对应的光谱项和光谱支项为 ^2S，$^2S_{\frac{1}{2}}$。

氦原子的基态为 $(1s)^2$，因为 $l_1=l_2=0$，因两电子必须自旋相反，使得 $S=0$，所以对应的光谱项为 ^1S，光谱支项为 $^1S_0$ $(J=0)$。

铍原子基态的电子组态为 $(1s)^2$ $(2s)^2$ $(2p)^1$，因 $L=1$，$S=\frac{1}{2}$，$J=\frac{3}{2}$、$\frac{1}{2}$，所以对应的光谱项为 ^2P，光谱支项为 $^2P_{\frac{3}{2}}$ 和 $^2P_{\frac{1}{2}}$。能级次序为 $^2P_{\frac{3}{2}}>{}^2P_{\frac{1}{2}}$。

对于原子的一个电子组态有几个光谱项或光谱支项时，在写光谱项（或光谱支项）时，通常总是把能量高的谱项放在前面。

** 八、原子的电负性

在化学键中，同核键只占极少数，大量的是异核键。由于不同元素的原子吸引电子的能力不同，因而形成极性键、离子键等。不同键型的物质具有不同的物理化学性质。电负性概念的提出，就是表示分子中不同元素吸引电子能力的倾向。并用它去研究不同原子形成化学键所具有的特性。

1. 电负性的表示

关于电负性的数值表示，比较重要的有两种，一种是鲍林表示法，称为鲍林标度；另一种是慕利肯表示法，称为慕利肯标度。

(1) 鲍林电负性

鲍林 (Pauling) 定义电负性为化学键中原子吸引电子的能力。因此对于某原子的鲍林电负性值，可以通过比较含有该原子的若干分子的键的离解能来得到。对于两个不同原子形成的键 AB 来说，若 A 与 B 完全等同共享键电子，那么假设 AB 键离解能力为 A_2 和 B_2，键

的离解能的几何平均值是完全合理的。然而 AB 键的离解能总是大于 A_2和 B_2键的离解能的几何平均值。可以用 HF 分子为例来说明这种普遍性。HF 的键离解能是564.8kJ·mol^{-1}，而 H_2与 F_2的键离解能分别为430.9kJ·mol^{-1}和154.8kJ·mol^{-1}，后两者的几何平均值为 $(430.9\times154.8)^{\frac{1}{2}}=258.3$kJ·mol^{-1}，较 HF 键离解能值小得多。AB 分子的"额外"键离解能（用 Δ 符号表示），认为是由于原子 A 与 B 之间电负性差别引起的键的部分离子化的结果。根据此模型，两原子 A 和 B 之间电负性的差别可由式（2-61）决定。

$$x_A - x_B = 0.102\Delta^{\frac{1}{2}} \tag{2-61}$$

式中 x_A、x_B——分别为原子 A 与 B 的电负性；

Δ——额外键能，kJ·mol^{-1}。

$$\Delta = D_{AB} - (D_{A_2}\cdot D_{B_2})^{\frac{1}{2}} \tag{2-62}$$

式中 D——各个键的离解能。

式（2-61）只能给出电负性的差值，为了选择参考值，鲍林指定氢原子（H）电负性值 $x_H=2.1$，这样，其他原于电负性值就很容易确定了。例如，求氟（F）的鲍林电负性。由上面给出数据，

$$\Delta = 564.8 - \sqrt{430.9\times154.8} = 306.5$$
$$x_F - x_H = 0.102\Delta^{\frac{1}{2}} = 1.8$$
$$\therefore\quad x_F = 2.1 + 1.8 = 3.9$$

此值同表2.5中给出的数值基本一致。

表2.5 鲍林电负性值

H 2.1																	
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.6	V 1.4Ⅱ 1.7Ⅳ 1.9Ⅴ	Cr 1.4Ⅱ 1.6Ⅲ 2.2Ⅵ	Mn 1.4Ⅱ 1.5Ⅲ 2.6Ⅶ	Fe 1.7Ⅱ 1.8Ⅲ	Co 1.7	Ni 1.8 2.0Ⅱ	Cu 1.8Ⅰ	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.5	Nb 1.7	Mo 1.6Ⅳ 2.1Ⅵ	Tc 1.9Ⅴ 2.3Ⅶ	Ru 2.0	Rh 2.1	Pb 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.7Ⅱ 1.8Ⅳ	Sb 1.8Ⅲ 2.1Ⅴ	Te 2.1	I 2.5	
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Lu 1.1-1.2	Hf 1.4	Ta 1.3Ⅲ 1.7Ⅴ	W 1.6Ⅳ 2.0Ⅵ	Re 1.8Ⅴ 2.2Ⅶ	Os 2.0	Ir 2.1	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.8	Tl 1.5Ⅰ 1.9Ⅲ	Pb 1.6Ⅱ 1.8Ⅳ	Bi 1.8	Po 2.0	At 2.2	
Fr 0.7	Ra 0.9																

注：表中罗马数字为价数。

鲍林电负性目前应用比较广泛，原因之一是它在历史上出现的最早，数据齐全；另一方面它是从热化学数据求得的，因此当反过来用它归纳化合物的热化学性质时，容易抓住问题的本质，得到一定规律性。

（2）慕利肯电负性

在鲍林提出电负性（1930年）不久，美国科学家慕利肯（Mulliken）提出用另外一方法表示电负性，他认为原子的电负性同原子的第一电离能与电子亲和能之和成正比。

$$\chi_m = 0.18(I_1 + Y) \tag{2-63}$$

式中 χ_m——慕利肯电负性；

I_1——气态原子失去一个电子成为气态一价正离子所需要的能量，称为第一电离能；

Y——气态原子获得一个电子成为一价负离子所放出来的能量，称为电子亲和能。

为了使得锂（Li）的电负性为1.0，x 与 χ_m 值接近，在 I_1与 Y 的单位以 eV 表示时，引进系数为0.18。

式（2-63）表明，一个原子的电负性正比于它的电离能和电子亲和能之和。一个原子的电离能大，必然难于失去电子。一个原子的电子亲和能大，必然易于得到电子。既难失去、又易得到电子的原子吸引电子的能力一定较大。

用式（2-63）可以计算任意原子的电负性，不依赖于同它键合的原子，所以由它可计算 χ_m 的"绝对"大小。但由于缺乏电子亲和能数据，目前仅得到11种元素的电负性，因此应用范围不大。

虽然鲍林和慕利肯电负性是从完全不同的角度标度电负性，但两者却存在着线性关系：

$$x = 0.336(\chi_m - 0.615) \tag{2-64}$$

2. 电负性与物质的性质

（1）元素的性质与电负性

（i）金属原子电负性较小，非金属较大。$x=2$近似地标志金属与非金属的分界点。

(ii) 一般来说，同一周期元素由左到右随着族数增加，电负性增加；而同一族元素随周期的增加负电性减少，因此氟是电负性最高的元素。

(iii) 电负性相差大的元素之间的化合，生成离子键倾向较强，例如碱金属和碱土金属与卤素和氧族元素化合，一般形成离子化合物；而电负性相同或相近的非金属元素相互以共价键结合，如 H_2、Cl_2、CH_4等；电负性相等或相近的金属元素相互间以金属键结合。

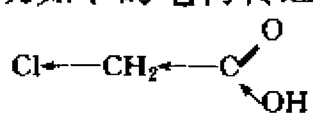
(2) 物质的化学性质与电负性

(i) 取代酸碱的强度　已知卤代醋酸的酸性比醋酸强，而且取代的卤原子愈多，强度愈大。例如氯代醋酸的电离常数如下：

$$CH_3COOH < CClH_2COOH < Cl_2CHCOOH < Cl_3CCOOH$$

Ka (25℃)　1.85×10^{-5}　1.5×10^{-3}　5×10^{-2}　1.3×10^{-1}

这主要是由于氯有较强的吸引电子的能力，使与氯直接键合的碳原子的键电子向氯偏移，使碳具有部分正电荷，增加了它吸引电子的能力，结果出现如下的电荷传递次序：



当取代的氯愈多，OH 中的键电子沿上述方向转移越大，于是 OH 中的氢原子就愈易成为赤裸的质子，即电离度增大。对于其他取代酸也有类似的关系。

若是同一有机酸由不同的卤原子取代，当取代级次相同时，其强度的次序为：

$$F > Cl > Br > I > OCH_3 > NHCOCH_3 > C_6H_5$$

这实际上就是元素或基团的电负性次序。

(ii) 马柯尼可夫 (Markovnikov) 规则　规则说，若在1，2碳原子之间有一个双键，则其最邻近的 α-碳原子上的氢原子将变得活泼，因此可以被亲电子试剂取代，如 $ClCH_2—CH=CH_2$等。如若发生加成反应，则负性基团总是加在与氢结合数最少的（负电荷小）碳原子上。

$$CH_3—CH=CH_2 + HO^-Cl^+ \longrightarrow CH_3—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—CH_2Cl$$

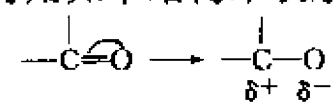
这个规则可从电负性作用的角度来加以说明。以丙烯与乙醛分子为例：

$$\overset{\alpha}{C}H_3—\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H_2$$

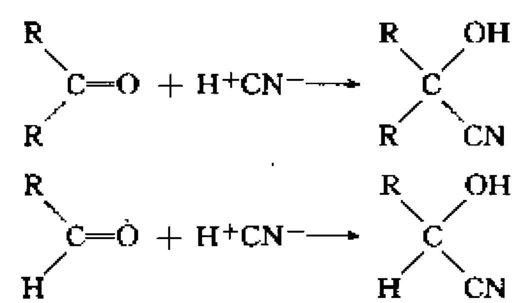
$$\overset{\alpha}{C}H_3—\overset{2}{C}H=\overset{1}{O}$$

对于丙烯分子，由于1，2碳原子都是 sp^2杂化，它们的电负性较 α-碳原子（sp^3杂化）的电负性大，因此与 α-碳原子结合的氢原子中的电子云将有一部分通过碳链移到1，2碳原子上，于是 α-碳原子上的氢将有较大的活性，易于发生亲电子取代反应，故易被氯所取代；同样道理，乙醛分子中 α-碳原子上的氢活泼性则更大。

(iii) 醛酮类的某些化学活性　醛和酮都很活泼，因为它们都有很活泼的碳氧双键，可以发生各种加成作用。碳氧双键由于氧的电负性很大，使氧带部分负电荷，而碳则带部分正电荷，当反应遇到极性试剂时，可使碳氧间的极性进一步增强，使双键中的 π 电子更偏向氧。其极化情形可用如下结构来表示：

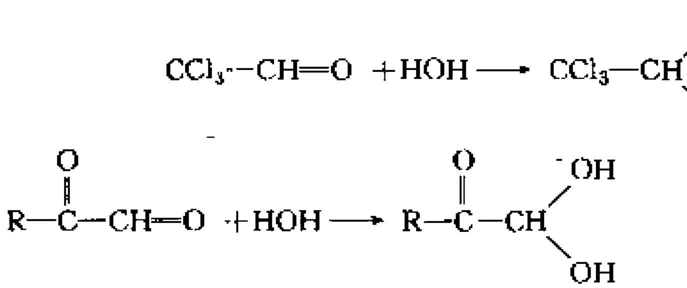


因为负的氧比正的碳更稳定，所以碳首先发生反应。碳氧之间和碳碳之间在发生加成作用时，其主要不同之处就在于，前者带正电荷的碳原子先和试剂带负电荷的部分或负离子起反应，就象一个羟基离子与氢离子起反应一样，它们之间将形成一个极性共价键。由于氢离子是一个最简单的原子核，故羟基为亲核物质。带负电荷的氧则和带正电的离子（即亲电试剂）发生加成反应。因此，许多试剂和碳氧键可以发生反应，而一般地不易与碳碳双键发生反应。例如酮醛可以发生如下加成反应：



一般情况是酮与醛都不能与水发生加成，形成稳定的加合物，但

若醛上甲基中的氢被电负性大的基团取代后，可使羟基变得活泼，可以与水加成形成稳定的双醇。如CCl_3CHO及RCOCHO，因分子中的羰基受邻位上的CCl_3-—基和RCO—基吸电子影响，而变得活泼。



九、基本例题解

（1）写出氢原子的1s轨道，证明它是归一化波函数，据此写出氦离子（He^+）的相应的原子轨道。

解：氢原子轨道 $\psi_{n,l,m}=R_{n,l}(r)\ \Theta_{l,m}(\theta)\ \Phi_m(\phi)$

1s轨道为 $n=1$，$l=0$，$m=0$，由表2.1，2.2，2.3查出 $\Phi_0=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$，$\Theta_{0,0}=\frac{\sqrt{2}}{2}$，$R_{1,0}=2(\frac{Z}{a_0})^{\frac{3}{2}}\exp[-\frac{Zr}{a_0}]$，对于H原子 $Z=1$，故

$$\psi_{1,0,0}=2(\frac{1}{a_0})^{\frac{1}{2}}\exp[-\frac{r}{a_0}]\ (\frac{\sqrt{2}}{2})\ (\frac{1}{\sqrt{2\pi}})$$

$$=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\ (\frac{1}{a_0})^{\frac{3}{2}}\exp[-\frac{r}{a_0}] \qquad (1)$$

如果ψ是归一化波函数，则有

$$\int\psi^*_{1,0,0}\psi_{1,0,0}\mathrm{d}\tau=1 \qquad \mathrm{d}\tau=r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \qquad (2)$$

代入式（1），得

$$=\frac{1}{\pi a_0^3}\int_0^\infty r^2\exp[-\frac{2r}{a_0}]\ \mathrm{d}r\int_0^\pi\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi$$

$$=\frac{4}{a_0^3}\int_0^\infty r^2\exp[\frac{2r}{a_0}]\ \mathrm{d}r=1 \qquad (3)$$

查积分表

$$\int_0^\infty r^2\exp[-\frac{2r}{a_0}]\ \mathrm{d}r=\frac{2!}{(2/a_0)^3}$$

代入式（3），得

$$\frac{4}{a_0^3}\cdot\frac{2!}{(2/a_0)^3}=1$$

故证$\psi_{1,0,0}$为归一化波函数。

氦离子（He^+）与氢原子（H）具有相同形式的原子轨道，只是$Z=2$，所以

$$\psi_{1,0,0}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\ (\frac{2}{a_0})^{\frac{3}{2}}\exp(-\frac{2r}{a_0})$$

（2）求氦离子（He^+）1s轨道电子出现几率最大的位置（用a_0标度）。

解：径向分布函数

$$D=r^2R^2_{n,l}$$

考虑， $R_{1,0}=2\sqrt{\pi}\ \psi_{1s}$

得出， $D=4\pi r^2\psi^2_{1s}$

查表2.4 $\psi_{1s}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\ (\frac{Z}{a_0})^{\frac{3}{2}}\exp(-\frac{Zr}{a_0})$

$$D=4(\frac{Z}{a_0})^3r^2\exp(-\frac{2Zr}{a_0})$$

求极值：

$$\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}r}=4(\frac{Z}{a_0})^3[2r\exp(-\frac{2Zr}{a_0})-\frac{2Z}{a_0}r^2\exp(-\frac{2Zr}{a_0})]=0$$

$$=4(\frac{Z}{a_0})^3 2r\exp(-\frac{2Zr}{a_0})\ (1-\frac{Zr}{a_0})=0$$

$$1-\frac{Zr}{a_0}=0$$

$$r=\frac{a_0}{2}$$

对于氦离子 $Z=2$

$$r=\frac{a_0}{2}$$

（3）写出1s轨道电子出现在玻尔轨道a_0以外的几率，已知

$$\int_0^{a_0}r^2\exp(-\frac{2Zr}{a_0})\ \mathrm{d}r=\frac{a_0^3}{4Z^3}\ (1-5\exp\ [-2Z])$$

解：令1s 电子出现在 a_0以外的几率为 P，

$$P=\int_{a_0}^{\infty}\psi^{*}\psi\mathrm{d}\tau \tag{1}$$

由于 $\psi_{1s}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}(\frac{Z}{a_0})^{\frac{3}{2}}\exp[-\frac{Zr}{a_0}]$，代入式（1），得

$$P=\frac{4Z^3}{a_0^3}\int_{a_0}^{\infty}r^2\exp(-\frac{2Zr}{a_0})\ \mathrm{d}r \tag{2}$$

作如下变换：

$$\int_0^{\infty}r^2\exp[-\frac{2Zr}{a_0}]\,\mathrm{d}r=\int_0^{\infty}r^2\exp[-\frac{2Zr}{a_0}]\,\mathrm{d}r$$

$$-\int_0^{a_0}r^2\exp[-\frac{2Zr}{a_0}]\,\mathrm{d}r$$

$$\int_0^{\infty}r^2\exp[-\frac{2Zr}{a_0}]\,\mathrm{d}r=\frac{2!}{(2Z/a_0)^3}-\frac{a_0^3}{4Z^3}\ (1-5\exp[-2Z])$$

代入式（2）有：

$$P=\frac{4Z^3}{a_0^3}\cdot\frac{a_0^3}{4Z^3}\ (5\exp[-2Z])\text{，令 }Z=1\text{，}$$

$$=0.677$$

（4）试利用式（2-20），计算类氢原子的电离能。

解：类氢原子的基态 $n=1$，离子态为 $n\to\infty$，电离能

$$E_{\infty}=-\frac{me^4Z^2}{8\varepsilon_0^2h^2}\ (\frac{1}{\infty}-\frac{1}{1})$$

$$=\frac{me^4Z^2}{8\varepsilon_0^2h^2}$$

对于氢原子 $Z=1$，$m=9.11\times10^{-31}\mathrm{kg}$

$$E_{\infty}=\frac{9.11\times10^{-31}\mathrm{kg}\times(1.602\times10^{-19}\mathrm{C})^4}{8\times(8.854\times10^{-12}\mathrm{J^{-1}\cdot C^2\cdot m^{-1}})^2\times(6.6262\times10^{-34}\mathrm{J\cdot S})^2}$$

$$=2.18\times10^{-18}\mathrm{J}$$

$$=13.6\mathrm{eV}$$

（5）求出由下列电子的轨道角动量偶合可能产生的总轨道角动量的状态，并写出各种情况下光谱项的字母：（a）一个 d 电子和一个 f 电子；（b）三个 p 电子。

解：（a）最小值 $|l_1-l_2|=|2-3|=1$

因此，$L=3+2$，$3+2-1$，$3+2-1-1$，…，1（5，4，3，2，1），光谱项字母分别为 H、G、F、D、P。

（b）第一步偶合，最小值 $|l_1-l_2|=|1-1|=0$，求得，$L'=1+1$，$1+1-1$，0（2，1，0）

现将 $l_3=1$与 $L'=2$偶合，得到 $L=3$，2，1

再将 $l_3=1$与 $L'=1$偶合，得到 $L=2$，1，0

再将 $l_3=1$与 $L'=0$偶合，得到 $L=1$

因此，全部结果是 $L=3$，2，2，1，1，1，0。光谱项字母分别为 F、$2D$、$3P$、S。

（6）写出钠和氟原子的基态的电子组态与光谱项和光谱支项。

解：钠的电子组态为（$1s^22s^22p^6$）$3s^1$，内层电子为全充满，只求 $3s^1$就可以了。$3s^1$有

$$S=s=\frac{1}{2}\text{，}L=l=0\text{，}J=j=\frac{1}{2}\text{，}2S+1=2$$

光谱项与光谱支项分别为：

$$^2S;{}^2S_{\frac{1}{2}}$$

氟的电子组态$1s^22s^22p^5$把它写成全充满层，外加一个空穴，即（$1s^22s^22p^6$）$2p^{-1}$，这样也成一个单电子，即

$$S=s=\frac{1}{2}\text{，}L=l=1\text{，}J=(\frac{1}{2}+1)=\frac{3}{2}\text{，}(\frac{1}{2}+1-1)=\frac{1}{2}$$

$2S+1=2$，因此光谱项与光谱支项分别为

$$^2P;{}^2P_{\frac{3}{2}};{}^2P_{\frac{1}{2}}$$

习　　题

2.1　下列各句正确的，在题号前用“√”标出。

（a）氢原子所有状态在核处的 $\psi_{n,l,m}$为零。

（b）氢原子的基态径向分布函数在原子核处最大。

（c）氢原子的基态在原点处$|\psi|^2$最大。

（d）量子数 n 的最小允许值为零。

（e）氦原子基态波函数是每个电子波函数的乘积。

（f）一个电子的自旋量子数 S 在 z 轴分量可能值为$\pm\frac{1}{2}$。

2.2 证明 $l=1$的 $\Theta_{1,m}(\theta)$ 函数是正交归一的。

2.3 证明 $R_{1,0}$是式（2-11）的一个解（取 $Z=1$）。

2.4 给出锂的$2s^1$电子在半径 $r_1=10$nm、厚度为0.01nm 球壳内出现的几率。

2.5 给出原子序数 $Z\leqslant10$各元素，1s 轨道电子几率最大（或最可几）位置。

2.6 写出 $n=4$、$l=3$的类氢原子轨道及简并度。

2.7 计算类氢原子3p、4d_{xy}轨道电子的角动量以及沿磁场方向的分量。

2.8 对于1s 状态的氢原子，计算电子在离核0～20pm 范围内的几率。

2.9 证明 $\Phi_m(\phi)=(2\pi)^{-\frac{1}{2}}\exp(im\phi)$ 是归一化波函数。

2.10 写出 Li^{2+}离子的薛定谔方程，写出基态的能量。

2.11 写出氢原子下列电子组态的光谱项与光谱支项。(a) 1s；(b) 3p；(c) 3d。

2.12 给出^{4}F 的 L 值和 S 值。

2.13 计算锂、硼原子的2s 电子的有效核电荷 Z^*。

2.14 在 $Z\leqslant10$的元素中，哪一个元素在基态时具有最多不成对电子？

2.15 已知原子 F、Cl、Br、I 的电离能 I_1分别为17.42，12.97，11.81和10.44eV，电子亲和能 A 分别为3.48，3.61，3.40和3.11eV，求这些原子的慕利肯电负性。

2.16 查出相应离解能 D，求出氯化氢（HCl）、溴化氢（HBr）的电负性差，若氢原子（H）的 $\chi_H=2.1$，求氯（Cl）、溴（Br）的鲍林电负性，并同表2.5中数值比较。

第三章　分子轨道理论

两个或多个原子可以结合成稳定的分子或晶体，说明原子间必然存在着强烈的相互作用，通常称这种作用为化学键。化学键可大致分为离子键、共价键和金属键三种。

20 世纪初，在发现电子以及原子结构理论初步形成的基础上，首先由路易斯（Lewis）等提出原子价电子理论，认为共价键是两原子共享电子对形成的，这个理论解释了许多实验事实，说明了共价键的性质。但是在评价一个化学键理论时，似应以能否解释清楚以下问题为标准：

(i) 决定化学键强度的因素；

(ii) 分子中原子成键的数目（饱和性）；

(iii) 分子的空间构型（成键的方向性）。

原子价电子理论尚不能解释“共享电子对”的深刻含意，更不能解释共价键的饱和性和方向性。

量子力学出现后不久，在 1927 年海特勒（Heitler）和伦敦（London）首先成功地应用量子力学处理氢分子问题，从此真正才开始了对共价键本质的认识。在这一理论基础上发展成为价键理论。随后，慕利肯（Mulliken）、洪特和斯莱特（Slater）等人又提出了分子轨道理论，此后，根据配合物的结构特性又发展了配位场理论。价键理论、分子轨道理论、配位场理论是近代化学键的三大主要理论。这些理论是以量子力学为基础的。

分子轨道理论已被一系列实验所肯定，同时它还能解释其它理论不能解释的实验事实，所以它在三大化学键理论中居于首要地位。分子轨道理论是以量子力学处理氢分子离子（H_2^+）的结果为理论基础。

一、氢分子离子

氢分子离子（H_2^+）是最简单的分子，它由两个质子和一个电子组成，在化学上是一个极不稳定的体系，但在质谱和气体放电的光谱中已证实了它的存在。

氢分子离子的薛定谔方程，在波恩-奥根海默近似下，可以精确求解，但在数学处理上相当复杂，而这些解不能向一般分子推广。为此采用线性变分法处理 H_2^+。变分法是解薛定谔方程的一种近似方法，得到的是近似解。

由于 H_2^+ 有准确的光谱数据，能够和计算结果相比较，故可以直接检验处理方法的准确性。

1. 氢分子离子的薛定谔方程

H_2^+ 的坐标如图 3.1 所示，图中 1、2 代表两个原子核，r_1、r_2 分别代表电子与两个原子核的距离。R 代表两个原子核之间的距离。采用波恩-奥根海默近似，将原子核视为不动，计算结果表明，若原子核移动 1mm，则电子将迅速移动 1m，因此假定核不动产生的误差是很小的，其它分子的原子核均比 H_2^+ 的核重，对这种近似就更合理。这样将 H_2^+ 问题简化为一个电子在两个固定质子的库仑场中运动，故 R 为常数，则体系的势能为：

$$V=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}+\frac{1}{R}\right) \tag{3-1}$$

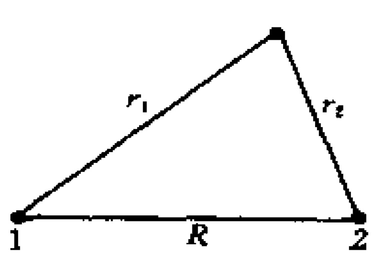


图 3.1　H_2^+ 的坐标

第一、二项表示电子受核吸引势能（负值），第三项表示两个原子核的静电排斥能，体系的哈密顿算符为：

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}+\frac{1}{R}\right) \tag{3-2}$$

式中　m——电子质量。

写成算符形式的薛定谔方程为：

$$\hat{H}\psi=E\psi \tag{3-3}$$

固定核间距 R，解方程式（3-3），得到分子的电子态函数 ψ 和能量 E。随着 R 的改变，可得到一系列态函数和相应的能级，同电子能量最低值相对应的 R 就是平衡核间距 R_e。

2. 线性变分原理

用 ψ^* 乘算符形式的薛定谔方程两边，并对全部空间积分，得

$$\int\psi^*\hat{H}\psi d\tau=E\int\psi^*\psi d\tau$$

由于总能量 E 为常数，故可得：

$$E=\frac{\int\psi^*\hat{H}\psi d\tau}{\int\psi^*\psi d\tau} \tag{3-4}$$

若 ψ 是归一化态函数，则 $\int\psi^*\psi d\tau$ 为 1。

对于一般分子体系的薛定谔方程式（3-3），难以精确求解出 ψ，因而无法求 E。但根据变分原理，如果人为地选择一个试探函数（或称变分函数）ϕ，把它代入式（3-4），则能量 ε 为：

$$\varepsilon=\frac{\int\phi^*\hat{H}\phi d\tau}{\int\phi^*\phi d\tau}\geqslant E \tag{3-5}$$

算得能量 ε 总是大于或等于体系能量 E。

这个原理能使人们从许多试探函数中，寻找出最低能量 ε。（ε_0 最接近 E），相应的试探函数 ϕ 也就最接近真实态函数 ψ 的近似态函数，这样的 ϕ 称为最佳试探函数。具体做法是选择一个试探函数 ϕ，使它除包含电子的坐标变量外，还包含 r 个参数 C_1、$C_2\cdots\cdots C_r$，代入式（3-5），求得的 ε 便是这些参数的函数。

$$\varepsilon=\varepsilon\ (C_1,\ C_2\cdots\cdots C_r)$$

将 $\varepsilon\ (C_1,\ C_2\cdots\cdots C_r)$ 分别对 C_1，$C_2\cdots\cdots C_r$ 求极值，得到方程组

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial C_i}=0 \qquad (i=1,\ 2,\ \cdots\cdots r)$$

解此方程组，求得使 ε 为极小值 ε_0 时相应的参数 C_1，$C_2 \cdots\cdots C_r$。这样便可求得基态近似态函数 ϕ 和相应的近似能量 ε_0。利用这种参数求近似解的方法称为变分法。

通常是根据体系的物理状态，选择适当的试探函数，以期使用比较少的参数经过不太复杂计算得到较好的结果。同时还要求试探函数符合态函数的标准条件。在量子化学中常采用线性变分法，也就是用一组已知函数 $\psi_1, \psi_2 \cdots\cdots \psi_r$ 的线性组合来表示试探函数 ϕ，即

$$\phi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \cdots\cdots + C_r\psi_r \tag{3-6}$$

式中 $\psi_1, \psi_2 \cdots\cdots \psi_r$ 叫做基函数。因为参数作为函数的系数出现，计算起来比较简单。最常用的基函数是原子轨道。试探函数表示为原子轨道的线性组合（常记为LCAO）。

这样选取的试探函数作为分子波函数有以下优点：(i) 能够反映出构成分子的原子特性；(ii) 能够说明化学键的性质；(iii) 能够反映出分子的特性。一般认为，采用LCAO作为试探函数，有可能是最佳的试探函数。

可以看出，采用变分法近似的优点是能够较方便地求得体系的最低能量，而化学主要是讨论最低能量状态，即基态。

3. 用线性变分法求解 H_2^+ 的薛定谔方程

根据前述，试探函数选为两个氢原子的基态波函数 ψ_1 和 ψ_2 的线性组合：

$$\phi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 \tag{3-7}$$

这样选择试探函数，有其物理图象。当 H_2^+ 中的两个原子核分离很远时，若电子只属于1核，则式（3-2）中 $-\frac{1}{r_2}$ 和 $\frac{1}{R}$ 两项可以忽略，这时它变为氢原子1的薛定谔方程，它的基态（1s 态）为

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\exp\left[-\frac{r_1}{a_0}\right] \tag{3-8}$$

若电子只属于2核，也为氢原子的基态。

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\exp\left[-\frac{r_2}{a_0}\right] \tag{3-8'}$$

实际上电子属于两个核，故选择变分函数 ϕ 为 ψ_1 与 ψ_2 的线性组合。

选择式（3-7）形式的试探函数，有清晰的物理图象，表明原来属于1核或2核的电子，现要在核1与2构成的分子势场中运动，波及两个核占有的空间，它是属于 H_2^+ 中的一个电子。ψ_1、ψ_2 被称为原子轨道，ϕ 是分子轨道。所以原子轨道线性组合构成试探函数能反映出分子轨道的某些重要特征。

将式（3-7）代入式（3-5）：

$$\varepsilon = \frac{\int (C_1\psi_1 + C_2\psi_2)\hat{H}(C_1\psi_1 + C_2\psi_2)\,d\tau}{\int (C_1\psi_1 + C_2\psi_2)\,d\tau}$$

$$= \frac{C_1^2\int\psi_1\hat{H}\psi_1 d\tau + 2C_1C_2\int\psi_1\hat{H}\psi_2 d\tau + C_2^2\int\psi_1\hat{H}\psi_2 d\tau}{C_1^2\int\psi_1^2 d\tau + 2C_1C_2\int\psi_1\psi_2 d\tau + C_2^2\int\psi_2^2 d\tau} \tag{3-9}$$

式中用了 $\int\psi_1\hat{H}\psi_2 d\tau = \int\psi_2\hat{H}\psi_1 d\tau$，因为核1与核2全同。为书写方便，令

$$H_{1,1} = \int\psi_1\hat{H}\psi_1 d\tau \qquad H_{2,2} = \int\psi_2\hat{H}\psi_2 d\tau$$

$$H_{1,2} = \int\psi_1\hat{H}\psi_2 d\tau \qquad S_{1,1} = \int\psi_1^2 d\tau$$

$$S_{2,2} = \int\psi_2^2 d\tau \qquad S_{1,2} = \int\psi_1\psi_2 d\tau$$

代入式（3-9），并记分子为 Y，分母为 Z，得

$$\varepsilon(C_1, C_2) = \frac{C_1^2H_{1,1} + 2C_1C_2H_{1,2} + C_2^2H_{2,2}}{C_1^2S_{1,1} + 2C_1C_2S_{1,2} + C_2^2S_{2,2}} = \frac{Y}{Z}$$

对 ε 分别关于 C_1，C_2 求导取极值：

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial C_1} = \frac{1}{Z}\frac{\partial Y}{\partial C_1} - \frac{Y}{Z^2}\frac{\partial Z}{\partial C_1} = 0$$

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial C_2} = \frac{1}{Z}\frac{\partial Y}{\partial C_2} - \frac{Y}{Z^2}\frac{\partial Z}{\partial C_2} = 0$$

注意到 $\frac{Y}{Z} = \varepsilon$，由于 ε 为极值时已是体系近似能量，可用 E 来代替 ε，于是得

$$\frac{\partial Y}{\partial C_1}-E\frac{\partial Z}{\partial C_1}=0 \qquad \frac{\partial Y}{\partial C_2}-E\frac{\partial Z}{\partial C_2}=0$$

计算得：

$$C_1\ (H_{1,1}-ES_{1,1})\ +C_2\ (H_{1,2}-ES_{1,2})\ =0$$
$$C_1\ (H_{1,2}-ES_{1,2})\ +C_2\ (H_{2,2}-ES_{2,2})\ =0 \qquad (3\text{-}10)$$

式（3-9）是含有两个未知数 C_1，C_2 的齐次方程组，常称为久期方程（因为类似的方程出现在天文学问题的久期运动，所以叫久期方程）。对于 $C_1=C_2=0$ 显然是一个解，但这毫无意义，要得到非零解，则其系数行列式必须为零：

$$\begin{vmatrix} (H_{1,1}-ES_{1,1}) & (H_{1,2}-ES_{1,2}) \\ (H_{1,2}-ES_{1,2}) & (H_{2,2}-ES_{2,2}) \end{vmatrix}=0$$

这个行列式称为久期行列式。因 H_2^+ 的两个核是等同的，$H_{1,1}=H_{2,2}$，ϕ_1 和 ϕ_2 又是归一化函数，$S_{1,1}=S_{2,2}=1$，得

$$(H_{1,1}-E)^2=\ (H_{1,2}-ES_{1,2})^2$$

由此解得 E 的两个根：

$$E_1=\frac{H_{1,1}+H_{1,2}}{1+S_{1,2}}$$
$$E_2=\frac{H_{1,1}-H_{1,2}}{1-S_{1,2}} \qquad (3\text{-}11)$$

将 E_1 代入式（3-10）可得 $C_2/C_1=1$，这时试探函数已具有近似波函数的物理意义。故近似态函数为，

$$\psi_1=C_1\ (\phi_1+\phi_2) \qquad (3\text{-}12)$$

同样将 E_2 代入式（3-10），可得 $C'_2/C'_1=-1$，得另一态函数为：

$$\psi_2=C'_1\ (\phi_1-\phi_2) \qquad (3\text{-}13)$$

由态函数的归一化求得：

$$\int\psi_1^2\,d\tau=C_1^2\int\ (\phi_1+\phi_2)^2d\tau=C_1^2\ \left(\int\phi_1^2d\tau+2\int\phi_1\phi_2d\tau+\int\phi_2^2d\tau\right)$$
$$=C_1^2\ (2+2S_{1,2})\ =1$$
$$C_1=\frac{1}{\sqrt{2+2S_{1,2}}}$$

同样求得

$$C'_1=\frac{1}{\sqrt{2-2S_{1,2}}}$$

于是归一化的两近似态函数为：

$$\psi_1=\frac{1}{\sqrt{2+2S_{1,2}}}\ (\phi_1+\phi_2)\ (\text{与 } E_1 \text{ 对应}) \qquad (3\text{-}14)$$
$$\psi_2=\frac{1}{\sqrt{2-2S_{1,2}}}\ (\phi_1-\phi_2)\ (\text{与 } E_2 \text{ 对应}) \qquad (3\text{-}15)$$

这就是 H_2^+ 的基态和激发态的近似态函数，由于它们是分子中单电子态函数，所以称为分子轨道。

4. 变分法处理 H_2^+ 所得主要结果的分析

在上面的能量和态函数的表达式中均包含 $H_{1,1}$、$H_{1,2}$和 $S_{1,2}$等积分，为了进一步理解 H_2^+ 体系能量和态函数的结果，有必要对这几个积分作些说明。

（1）$S_{1,2}$，$H_{1,1}$，$H_{1,2}$的意义

（i）$S_{1,2}$称为重叠积分，按定义

$$S_{1,2}=\int\phi_1\phi_2d\tau=S \qquad (3\text{-}16)$$

简用 S 表示。S 的数值与两个原子轨道 ϕ_1 和 ϕ_2 重叠程度有关，因而也就与核间距离 R 有关。当 R 很大时，即核 1 与核 2 相距很远，ϕ_1 和 ϕ_2 实际上不重叠，$S=0$；当 $R=0$ 时，即核 1 与核 2 重合，则 ϕ_1 与 ϕ_2 完全重合，$\phi_1=\phi_2$，$S=1$；对于其他 R 值，S 可由式（3-16）计算，通常 $S<1$，见图 3.2。S 是无量纲量。

（ii）$H_{1,1}$称为库仑积分，又称 α 积分。

$$H_{1,1}=\int\phi_1\hat{H}\phi_1d\tau=\alpha$$
$$=\int\phi_1\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0r_1}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0r_2}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0R}\right]\ \phi_1d\tau$$
$$=\int\phi_1\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0r_1}\right]\ \phi_1d\tau-\int\phi_1^2\ \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0r_2}d\tau+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0R}\int\phi_1^2d\tau$$

$$=\int\psi_1E_H\psi_1\mathrm{d}\tau-\int\psi_1^2\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0r_2}\mathrm{d}\tau+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0R}$$

$$=E_H-\int\psi_1^2\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0r_2}\mathrm{d}\tau+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0R}$$

$$=E_H+J$$

$$J\equiv-\int\psi_1^2\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0r_2}\mathrm{d}\tau+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0R}\qquad(3\text{-}17)$$



$S_{1,2}=0$　　$0<S_{1,2}<1$　　$S_{1,2}=1$

图 3.2　原子轨道的重叠与积分 $S_{1,2}$的大小

E_H 代表氢原子（H）的能量，在式（3-17）中的右边第一项里，因为 ψ_1 与$\frac{1}{r_2}$无关，可视为常数，写成 ψ_1^2。它表示核 1 周围的电子云对核 2 的吸引势能。第二项表示两核排斥势能。由于后两项的积分绝对值相近，符号相反，因此 J 值很小。例如 $R=106\text{pm}$ 时，H_2^+ 的 J 只有 0.73eV，而$|E_H|=13.6\text{eV}$，只占 E_H 的 5%左右，可略去 J

$$H_{1,1}=E_H+J\doteq E_H$$

因而，可认为 $H_{1,1}$近似等于 ψ_1 原子轨道的能量 E_H。

(iii) $H_{1,2}$称为交换积分或共振积分，又称 β 积分。

$$H_{1,2}=\int\psi_1\hat{H}\psi_2\mathrm{d}\tau=\int\psi_1\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0r_2}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0r_1}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0R}\right]\psi_2\mathrm{d}\tau$$

$$=E_H\int\psi_1\psi_2\mathrm{d}\tau+\int\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0R}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0r_1}\right)\psi_1\psi_2\mathrm{d}\tau$$

$$=E_HS_{1,2}+K=\beta\qquad(3\text{-}18)$$

$$K=\int\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0R}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0r_1}\right)\psi_1\psi_2\mathrm{d}\tau$$

由式（3-18）看出 $H_{1,2}$与氢原子的基态能量 E_H 有关，还与 ψ_1 与 ψ_2 的重叠程度有关。由于 E_H 是氢原子 2 的基态能量，而 $0<S_{1,2}<1$，所以 $E_HS_{1,2}$为负值，在 K 的积分中包含有 ψ_1 与 ψ_2 的乘积，故只有在 ψ_1

与 ψ_2 的重叠区域才不为零。但在重叠区域内 $r_1<R$，所以 K 项积分也为负值（在一般分子的核间距 R 不是特别小时，K 积分为负值）。所以 $H_{1,2}$在一般情况下为负值。从能量表达式可以看出，$H_{1,2}$在形成化学键、降低体系能量方面起重要作用。

(2) H_2^+ 基态和第一激发态的能量

由式（3-11）得能量 E_{I} 与 E_{II} 的表示式为：

$$E_{\text{I}}=\frac{H_{1,1}+H_{1,2}}{1+S_{1,2}}\qquad E_{\text{II}}=\frac{H_{1,1}-H_{1,2}}{1-S_{1,2}}$$

$H_{1,2}$是负值，$S_{1,2}$是小于 1 的正数，可以看出 $E_{\text{I}}<E_{\text{II}}$，所以 E_{I} 是基态，E_{II}是激发态。

上两式都包含有积分 $H_{1,1}$，$H_{1,2}$，$S_{1,2}$，由这些积分式中看出，它们都与核间距 R 有关，所以 E_{I} 和 E_{II}也都是 R 的函数，通过具体的积分计算，若选氢原子为坐标原点，可以得到 E_{I}、E_{II}随 R 变化曲线，如图 3.3 所示。能量曲线 E_{I} 表明，当 R 很大时，H^+与 H 之间作用能几乎为零，两者处于独立状态，随着 R 的变小，H^+与 H 相互靠近，由于静电吸引作用，体系势能逐渐降低。当 $R=R_e$ 时势能出现极小值，若 $R<R_e$ 时 H^+与 H 的排斥作用表现出来，曲线开始上升。R 愈小斥力增加得愈迅速，所以曲线接近直线上升。在 R_e 处体系的能量最低，两核在 R_e 附近作微小振动，H_2^+ 能够相对稳定存在，因此 R_e 被称为平衡核间距，此时分子所处的状态由 ψ_{I} 描述，称为成键态函数。

由图 3.3 可见曲线 I 表示 H^+与 H 结合倾向，它主要位于势能为零的横坐标下面，曲线 II 的能量（E_{II}）较高，位于横坐标之上，随着 R 增加能量 E_{II}单调下降，没有最低点，只有当 $R\to\infty$时，能量接近于零。能量总是大于零的。说明 H_2^+ 处于不稳定状态，它有自动解离成 H^+与 H 的倾向。可以看出曲线 II 对应的状态是能量较高的不稳定状态，由 ψ_{II}描述，称为反键态函数。

对比实验曲线（虚线）与计算曲线（实线）两者的形状很相似，曲线 I 最低点的能量与离解产物（$H+H^+$）的能量差为 H_2^+ 的平衡离解能 D_e。计算得到的 $D_e=170.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$R_e=132\text{pm}$，同实验

值 $D_e=269.0\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，$R_e=106\mathrm{pm}$ 相比，还有较大的差别，当采用复杂的变分函数，可以得到与实验完全一致的结果（见表 3.1）。

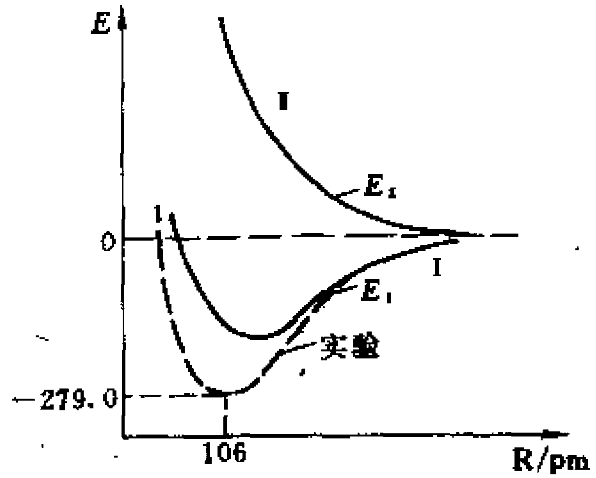


图 3.3 H_2^+ 的能量曲线（$H+H^+$能量为 0）

表 3.1 H_2^+ 的平衡核间距、总能量以及离解能的计算值

	准确计算	简单 LCAO	变分 LCAO	实验数据
$R_e/10^{-10}\mathrm{m}$	1.06	1.32	1.06	1.06
$D_e/9.65\times10^4\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$	2.79	1.76	2.25	2.79
总能量$/9.65\times10^4\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$	16.39	15.36	15.85	16.39

通常用 α、β、S 表示 $H_{1,1}$、$H_{1,2}$、$S_{1,2}$，代入式（3-11），得

$$E_{\mathrm{I}}=\frac{\alpha+\beta}{1+S}\qquad E_{\mathrm{II}}=\frac{\alpha-\beta}{1-S}$$

经变化有

$$E_{\mathrm{I}}=\frac{\alpha+\alpha S+\beta-\alpha S}{1+S}=\alpha+\frac{\beta-\alpha S}{1+S}\approx\alpha+\beta$$

$$E_{\mathrm{II}}=\frac{\alpha-\alpha S-\beta+\alpha S}{1-S}=\alpha-\frac{\beta-\alpha S}{1-S}\simeq\alpha-\beta^* \tag{3-19}$$

由于重叠积分 S 的值比 1 小得多，因此作如上近似处理。可以看出 $|\beta^*|>|\beta|$。式（3-19）的结果示于图 3.4，图中 E_{I} 对应成键态函数能量，E_{II} 对应反键波函数能量，可见 β 在形成稳定分子方面起着重要作用，它反映分子稳定的程度，其绝对值愈大，成键能下降得愈多，分子愈稳定。

（3）H_2^+ 的基态和激发态及共价键的本质

用变分法近似解 H_2^+ 的薛定谔方程，可得两个态函数 ψ_{I} 和 ψ_{II}〔式（3-14）、（3-15）〕，以及相应的能量 E_{I} 和 E_{II}〔式（3-11）〕，其相应的几率密度函数（电子云）分别为：

$$\psi_{\mathrm{I}}^2=\frac{1}{2+2S}\ (\psi_1^2+2\psi_1\psi_2+\psi_2^2) \tag{3-20}$$

$$\psi_{\mathrm{II}}^2=\frac{1}{2-2S}\ (\psi_1^2-2\psi_1\psi_2+\psi_2^2) \tag{3-21}$$

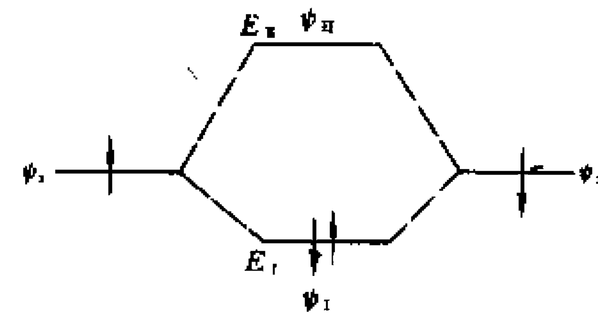


图 3.4 H_2^+ 分子形成示意图

可以看出 ψ_{I} 或 ψ_{II} 都是核间距 R 的函数，当然 $|\psi|^2$ 也是 R 的函数，根据不同的核间距 R，计算得到 $|\psi|^2$，将几率密度相等点连接起来形成等密度线，并用数字表示出各条线的几率密度（见图 3.5）。将这些线绕键轴回转一周，即得电子云在空间分布的等密度图。从图 3.5（a）看出基态 ψ_{I} 电子云在核之间较密〔因式（3-20）中加 $2\psi_1\psi_2$〕，呈成键状态，故称 ψ_2 为成键态函数。图 3.5（b）表明，激发态 ψ_{II} 核间电子云稀疏〔因式（3-21）中减 $2\psi_1\psi_2$〕，中间有一节面，因而能量较高，呈反键状态，故 ψ_{II} 称为反键态函数。

当 H 与 H^+ 单独存在时，电子只被一个原子核吸引，当形成 H_2^+ 的基态时，电子云密集于原子核之间，表明电子同时受到两个核的吸引，使体系能量较相应原子态的能量降低。H_2^+ 中电子的能量包括

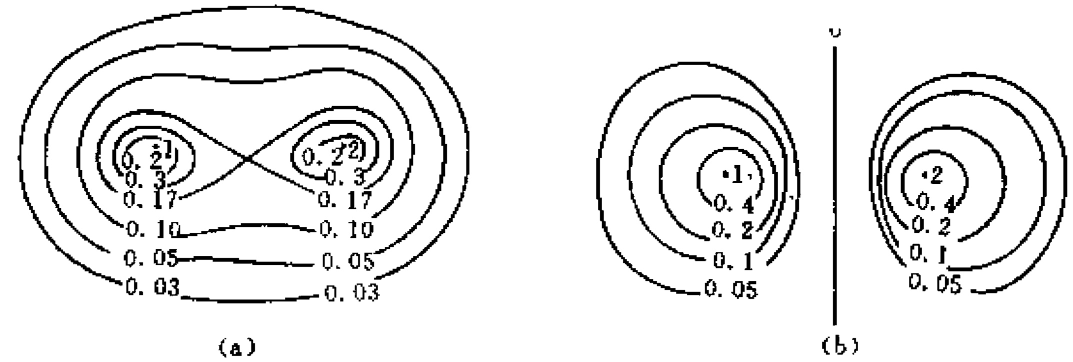


图 3.5 H_2^+ 两种状态的电子云分布等密度线图

（a）基态 ψ_{I}；（b）激发态 ψ_{II}

电子的动能与势能，由于在H_2^+中电子吸引势能绝对值是增加的，所以主要降低了电子的动能，削弱了电子离心倾向。对于基态，电子密集于两核之间，形成比较稳定的化学键；对于激发态，电子密集于核的外侧，形成不稳定的化学键。即密集于原子核之间或外侧的电子云把两个核联系在一起，形成共价键。这就是对共价键本质的认识。

二、分子轨道理论

分子轨道理论可以看成是原子轨道理论对分子的自然推广。原子轨道理论从氢原子开始的，而分子轨道理论是以变分法处理氢分子离子开始的。该理论主要是以 LCAO 近似作为理论基础，只有采用 LCAO 近似，才能方便地推广到其它体系，获得广泛的应用。正如原子的单电子态函数称为原子轨道一样，分子的单电子态函数被称为分子轨道。

分子轨道理论最初是由慕利肯等人提出来的，后来休克尔(Hückel)用它处理有机共轭分子获得很大成功，故现在对于不是在自洽场理论● 基础上讨论的分子轨道理论，都笼统地称为简单分子轨道理论。

本节将在前节用变分法处理氢分子离子的基础上，阐述简单分子轨道理论的要点。

1. 简单分子轨道理论的要点

①将分子中的每一个电子的运动都看成是在全部核和其余电子所产生的平均势场中运动。于是势能函数只是单电子坐标的函数，每个电子的运动状态，可用单电子态函数ψ来描述，ψ被称为分子轨道，它满足

$$\hat{H}\psi=E\psi$$

解得一系列分子轨道和对应的电子能量：

$$\psi_1，\psi_2，\psi_3\cdots\cdots，$$

● 可参考徐光宪、王祥云，《物质结构》，高等教育出版社（第二版）1987. p55。

$$E_1，E_2，E_3\cdots\cdots$$

这样把一个多电子问题就简化成了单电子问题来处理，这就是单电子近似。

②分子中的电子按着保里原理、最低能量原理、洪特规则排布在分子轨道上。分子的总能量E是各单电子能量之和，$E=E_1+E_2+E_3+\cdots\cdots$，分子的总态函数是各个单电子态函数的乘积，$\psi=\psi_1\psi_2\psi_3\cdots\cdots$。

③分子轨道可近似用原子轨道线性组合表示，称为 LCAO 近似。

$$\psi=\sum_i C_i\phi_i$$

ϕ_i表示原子轨道。分子轨道的数目等于原子轨道的数目，能量低于原子轨道的称为成键轨道，高于原子轨道的称为反键轨道，等于原子轨道的称为非键轨道。

④由原子轨道有效地组成分子轨道时，必须满足对称性匹配、轨道最大重叠、能量相近三个条件，也称为成键三原则。下面分别说明。

(i) 对称性匹配条件。不同类型的原子轨道有一定的对称性（见图 3. 6），例如s轨道是球对称的，p轨道是中心反对称的（即一半为正，另一半为负），d轨道是中心对称的……。要使原子轨道发生重叠，组成分子轨道，即重叠积分$S_{1,2}=\int\phi_1\phi_2\mathrm{d}\tau$不为零，要求原子轨道的对称性相同。如果原子轨道的对称类型不同，则重叠积分$S_{1,2}=0$，就不能有效地组成分子轨道。具体判断方法是只要原子轨道同号重叠，就能满足对称性匹配条件。

从图 3. 6 可以看出，A 与 B 两原子轨道 (a) 通过两核的连线旋转都是对称的；(b) 通过两核并垂直纸面的平面反映都是反对称的；(c) 无论是通过两核连线或垂直纸面平面，A 轨道是对称的，B 轨道是反对称的，两轨道对称性不同。从重叠情况来看V_1区域与V_2区域相抵消，$S=0$。

由图 3. 6 (a)、(b) 能够观察到是同号重叠，可以有效地形成

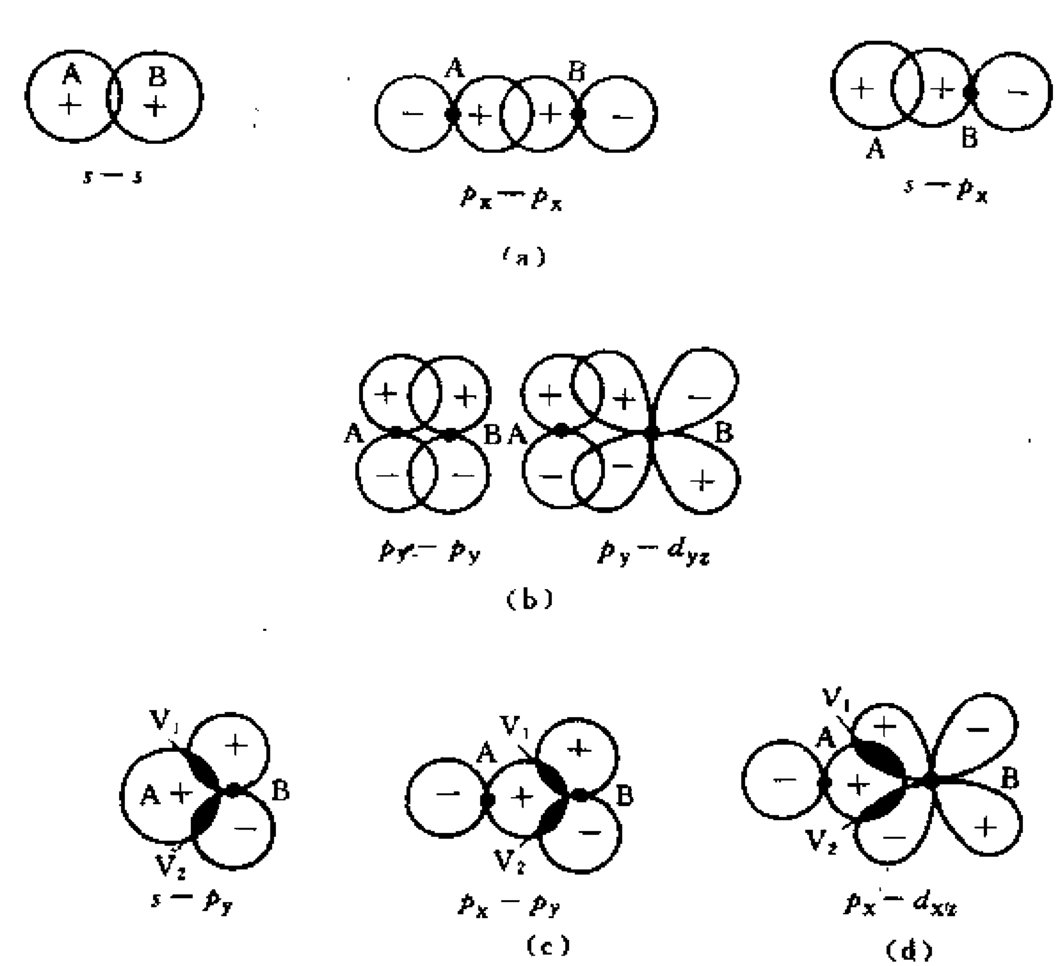


图 3.6　对称性匹配与不匹配原子轨道的重叠

分子轨道。对于图 3.6 (c) 表现为异号重叠，不能有效地形成分子轨道。

对称性条件很重要，因为只有满足对称性条件才能发生有效重叠，才能有效地形成分子轨道。因此对称性匹配条件是能否形成分子轨道的重要判据，在三条件中是首要的。

(ii) 最大重叠条件。不仅要考虑组成分子轨道的原子轨道，能否发生有效重叠。而且还要考虑能否发生最大重叠。

从式 (3-19) 可见，交换积分的 $|\beta|$ 值愈大，即 β 值负得愈多，则 $|E_1|$ 值愈大，表明成键轨道相对原子轨道的能量降低得愈多。相反 $|E_2|$ 值愈大，表明反键轨道相对于原子轨道能量升高得愈多。成键分子轨道与反键分子轨道相差得愈大，更有利于形成稳定的分子。

而 $|\beta|$ 值的大小和原子轨道 ϕ_1、ϕ_2 的重叠程度密切相关，可以近似表示为：

$$\beta \doteq \int \phi_1 \hat{H} \phi_2 \mathrm{d}\tau = E_H S \tag{3-22}$$

这说明任何键的强度都取决于原子轨道重叠的程度。由式 (3-22) 看出，若重叠积分 S 越大，则 $|\beta|$ 值也越大，可形成较强的化学键，这就是轨道最大重叠条件。能否满足最大重叠条件取决于两个因素：一是合适的核间距离，以保证有着较大的重叠区域；二是两原子轨道必须按轨道瓣伸展的方向重叠，如图 3.7 (a) 所示；而图 3.7 (b) 不按轨道瓣伸展方向重叠。

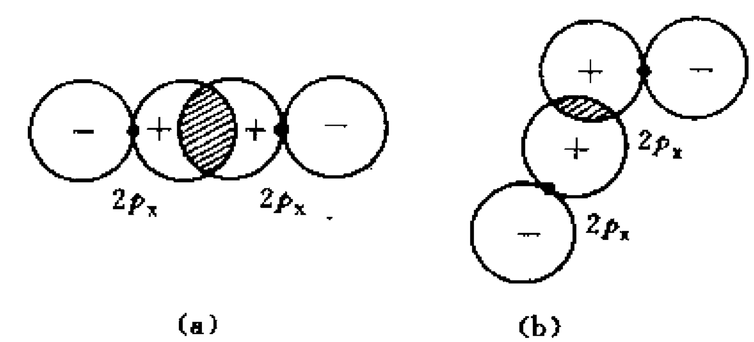


图 3.7　轨道最大重叠条件举例

(a) 满足最大重叠条件；(b) 不满足最大重叠条件

重叠积分 S 值是表明所形成键强度的量度指标，其典型值在 S =0.2～0.3 范围内。

(iii) 能量相近条件。每个原子轨道都有一定的能量。前面讨论 H_2^+、H_2 的分子轨道，是由能量相同的原子轨道 $1s_1$ 与 $1s_2$ 形成的，不是由能量相差很大的 $1s_1$ 与 $2s_2$ 或 $2p_2$ 形成的。因为不能有效地组合成分子轨道。对于异核双原子分子，如氟化氢分子 (HF)，不是 $1s_H$ 与 $1s_F$ 线性组合成分子轨道，因为 $1s_H$ 的能量是 −13.6eV，而 $1s_F$ 是 −696.32eV，相差太悬殊。但 $2p_F$ 的轨道能量为 −18.6eV，同 $1s_H$ 相接近，可以组合成分子轨道。从上述的讨论中可以看出，当两原子轨道的能量相差很大时，不能有效地形成分子轨道，只有能量相

近的原子轨道，才能有效地构成分子轨道，而且两原子轨道能量愈接近，所形成的分子轨道能量愈低，这就叫能量相近条件。为了便于判断原子轨道的能量是否接近，表 3.2 列出某些元素的原子轨道能量。

表 3.2　从 H 到 F 的原子轨道能量，eV

原子	1s	2s	2p	电子组态
H	−13.60			$1s$
He	−24.62			$1s^2$
Li	−64.87	−5.44		$1s^22s$
Be	−121.04	−9.38		$1s^22s^2$
B	−179.20	−14.01	−5.71	$1s^22s^22p$
C	−293.76	−19.45	−10.74	$1s^22s^22p^2$
N	−408.00	−25.57	−12.92	$1s^22s^22p^3$
O	−542.64	−32.37	−15.91	$1s^22s^22p^4$
F	−696.32	−40.12	−18.63	$1s^22s^22p^5$

2. 应用实例

现以氢分子作为简单分子轨道理论的应用举例。

氢分子的坐标关系如图 3.8 所示，图中 1、2 代表两个核，a、b 代表两个电子，$r_{1,a}$、$r_{2,a}$为电子 a 与两个核的距离，$r_{1,b}$、$r_{2,b}$为电子 b 与两个核的距离，$r_{a,b}$为两个电子间距离，R 为两个核间距离，把氢分子中的一个电子（a 或 b）看成是在两个核及另外一个电子的平均势场中运动，这样势能 V_i 只是电子本身坐标（$r_{1,i}$、$r_{2,i}$）的函数，关于 V_i 的具体形式暂不考虑，因而对于氢分子的单电子哈密顿算符为

$$\hat{H}_i=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2+V_i\ (r_{1,i},\ r_{2,i})$$

则单电子薛定谔方程为：

$$\hat{H}_i\psi=E_i\psi$$

采用 LCAO 近似，得

$$\psi=C_1\phi_1+C_2\phi_2 \qquad (3\text{-}23)$$

将式（3-23）代入式（3-5），用类似 H_2^+ 的处理方法，求得能量 E_{I} 和 E_{II} 及相应的波函数 ψ_{I}、ψ_{II}：

$$E_{\mathrm{I}}=\frac{\alpha+\beta}{1+S}$$

$$E_{\mathrm{II}}=\frac{\alpha-\beta}{1-S}$$

$$\psi_{\mathrm{I}}=\frac{1}{\sqrt{2+2S}}\ (\phi_1+\phi_2)$$

$$\psi_{\mathrm{II}}=\frac{1}{\sqrt{2-2S}}\ (\phi_1-\phi_2)$$

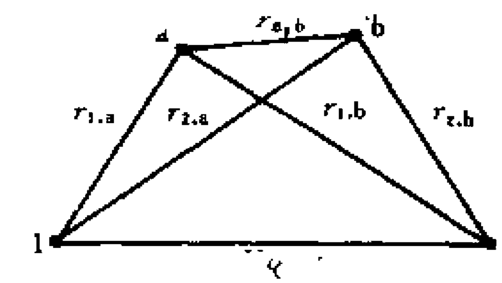


图 3.8　氢分子的坐标

由于 β 为负值且 $|\beta|<1$，所以 $E_{\mathrm{I}}<\alpha$，$E_{\mathrm{II}}>\alpha$。相应波函数 ψ_{I} 是成键分子轨道，ψ_{II} 是反键分子轨道，分子轨道能量图如图 3.9 所示。

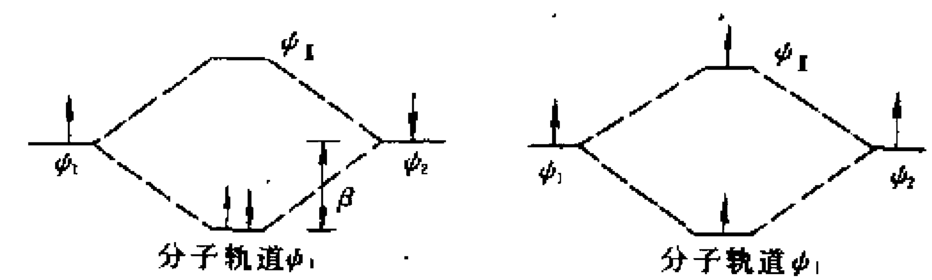


图 3.9　氢分子基态的电子排布　　氢分子激发态电子排布

根据能量最低原理和保里原理，两个自旋相反的电子排布在成键轨道 ψ_{I} 上。这就是氢分子的基态，ψ_{I}、ψ_{II} 上各有一个电子就是氢分子的激发态。也可以用轨道示意图来表示。图 3.10 是由原子轨道构成分子轨道的示意图。从图中看出，当原子轨道形成分子轨道时，对于成键分子 ψ_{I} 轨道电子运动区域，从一个核的周围扩大到相距一

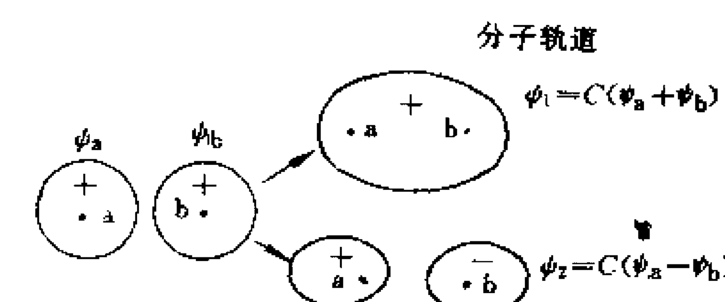


图 3.10　氢离子分子的分子轨道

定距离的两个核周围。可以推知电子出现在两核之间的几率密度为

最大，即核间的电子云将两个原子核结合在一起，形成了共价键。

对于反键分子轨道 ψ_1，电子在两核间区域出现的几率密度很小，并在核间中点有一节面（$\psi_1^2=0$），而两核外侧有较大的几率密度，它同样能将两个核结合在一起，形成能量较原子轨道能量高的化学键。反键分子轨道几乎占分子轨道总数的一半。它与成键轨道、非键轨道一样都是分子轨道中的一员。由反键分子轨道给出了激发态的性质。

氢分子的基态能量为

$$E_{H_2}=2E_1=2\frac{\alpha+\beta}{1+S}\simeq 2(\alpha+\beta)$$

两个氢原子（H）形成氢分子（H_2）时，能量降低值为

$$\Delta E=2E_H-2E_{H_2}=2\alpha-2(\alpha+\beta)=-2\beta$$

显然，ΔE 为氢分子中共价键的键能，实验测得 $\Delta E=435kJ\cdot mol^{-1}$，因此，$\beta\simeq-218kJ\cdot mol^{-1}$。

氢分子的基态波函数为

$$\psi=\psi_1\psi_1=\psi_1^2=\frac{1}{2+2S}(\psi_1+\psi_2)^2$$

分子轨道理论是一种近似方法，该理论给出的分子模型是，当原子相互作用形成分子时，在不同原子的原子轨道上运动的电子，转入到整个分子的分子轨道上运动，即原来只属于个别原子的电子，现在属于整个分子。

三、分子轨道的类型、符号和能级顺序

1. 类型和符号

分子轨道也具有一定的对称性，按其对称性通常将分子轨道分类为 σ、π、δ 等类型。图 3. 11 给出由原子轨道线性组合成分子轨道的示意图。图中第一、二、三列表示两对称性匹配的原子轨道线性组合，经过变分法近似求解薛定谔方程，得到两个分子轨道，根据分子轨道图形中两核间电子的几率密度的密与疏来决定是成键轨道还是反键轨道。第四列给出各分子轨道的符号。对于反键轨道符号

上标明“*”，与成键轨道相区别。对于同核双原子分子，分子轨道是中心对称的，用 g 表示；中心反对称的用 u 表示。

（1）σ 分子轨道和 σ 键

分子轨道空间分布沿键轴是圆柱形对称的称为 σ 分子轨道。填充这类分子轨道的电子叫 σ 电子，由 σ 电子组成的化学键称为 σ 键。

根据形成 σ 分子轨道的原子轨道种类的不同，可记为 σ_{1s}，σ_{2s}，σ_{2px}……，例如图 3. 11 第一栏，是由两个 2s 原子轨道组成 σ 分子轨道，记为 σ_{2s}。根据两核间电子云的疏密，分为成键 σ_{2s}和反键 σ_{2s}^*，σ_{2s}^* 的能量高于 σ_{2s}。由于成键 σ_{2s}是中心对称的记为 $\sigma_{g,2S}$，反键 σ_{2S}^*是中心反对称的记为 $\sigma_{u,2s}$。

对于第二栏，如取键方向为 X 轴方向，则由两个 2px 原子轨道组成 σ 分子轨道。成键轨道记为 σ_{2px}，反键轨道记为 σ_{2px}^*，中心对称的记为 $\sigma_{g,2px}$，中心反对称记为 $\sigma_{u,2px}$。

s、p、d 等原子轨道，按对称性匹配的条件，两者组合成分子轨道共有六组：(s,s)；(s,p_x)；(s,d_z^2)；(p_x,p_x)；(p_z,d_z^2)；(d_z^2,d_z^2)。

（2）π 分子轨道和 π 键

分子轨道空间分布对通过键轴且垂直纸面的平面是反对称的，称为 π 分子轨道。这一平面为节面，电子云密度主要聚集在这一平面上下两侧，如图 3. 11 中的第三栏。同第二栏比较可以看出 σ_{2p_x}无节面，而 π_{2p_z}，有节面，已知有节面的能量高于无节面，显然 π 轨道的能量高于 σ 轨道，一般有如下能量顺序：

$$\sigma_{2p_x}<\pi_{2p_y}=\pi_{2p_z}$$

对于 π 电子、成键 π 轨道、反键 π^* 轨道等都与 σ 分子轨道情况类同。π 分子轨道也可以由 d_{xy}与 d_{xy}，d_{yz}与 d_{yz}形成 πd 及 $\pi^* d$ 分子轨道。

*(3) δ 分子轨道及 δ 键

以 d_{yz}为例来说明，两个 d_{yz}原子轨道按 X 轴接近，在满足对称性匹配要求下，而对而重叠，形成 δ 分子轨道，它分别对于两个节面 xy、yz 反对称。成键 δ_{3d}轨道是中心对称的，用 $\delta_{g,3d}$表示；反键 δ_{3d}^*轨

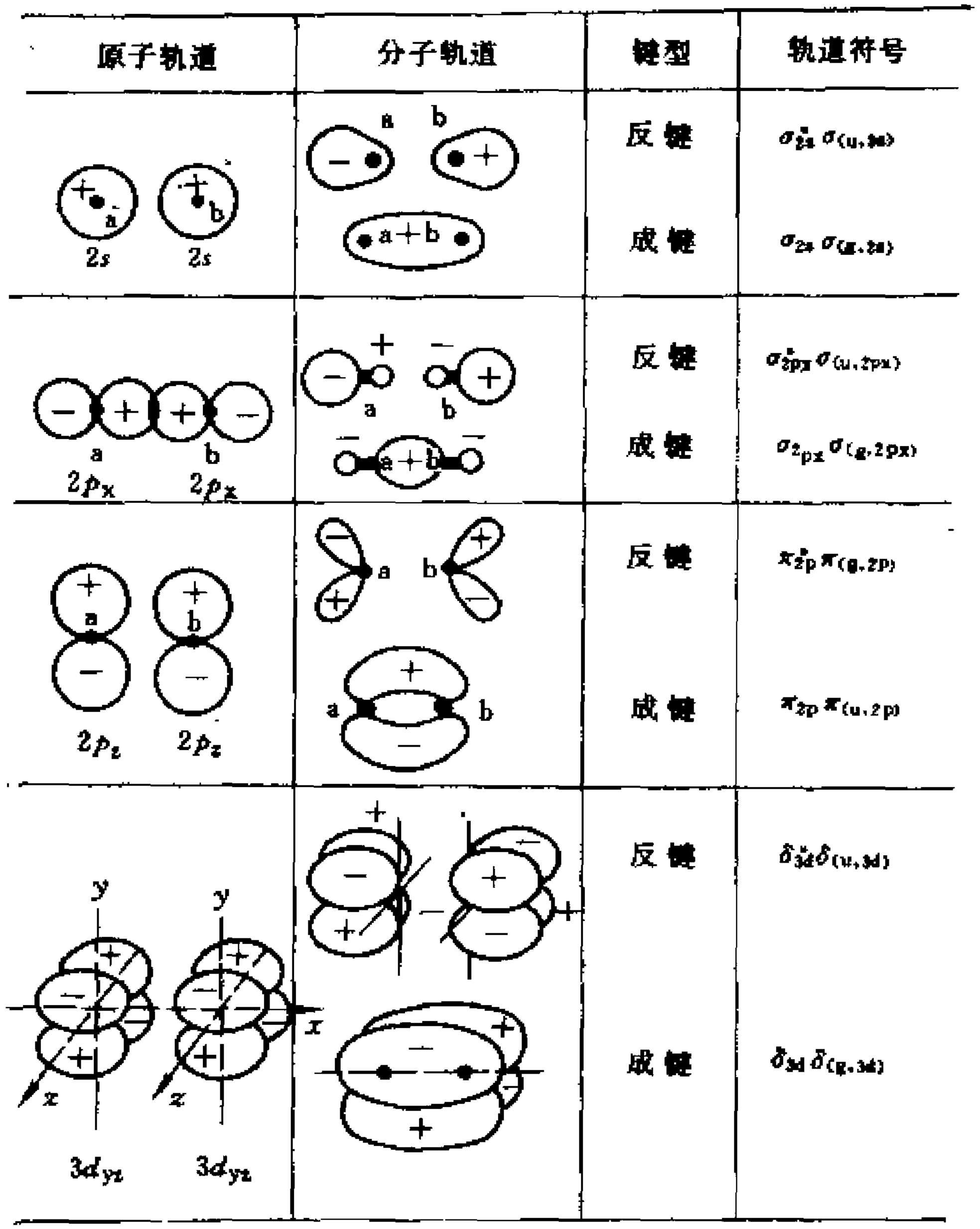


图 3.11 分子轨道图形

道是中心反对称的，用 $\delta_{u,3d}$表示。

两个 d_{xy}、d_{xz}、$d_{x^2-y^2}$按一定方向接近都可以形成 δ 分子轨道，填充这类轨道的电子称为 δ 电子，由 δ 电子形成的化学键称为 δ 键。

对于同核双原子分子除了上述介绍的分子轨道符号以外，还有另外一套表示符号。在同一类型分子轨道符号面前，根据其组合的原子轨道能量由低到高依次冠以自然数字，并对两个相同原子轨道

形成的两个成键与反键分子轨道用对称性符号 g 与 u 区别，如 $2\sigma_g$，$2\sigma_u$，$3\sigma_g$，$3\sigma_u$，$1\pi_u$，$1\pi_g$……，见表 3. 3。

2. 能级顺序

对于双原子分子，可将各种分子轨道按照能量不同由低到高的顺序排列，组成了分子轨道能级序。第二周期元素的同核双原子分子的分子轨道能级一般次序为：

$$\sigma_{1s}<\sigma_{1s}^{*}<\sigma_{2s}<\sigma_{2s}^{*}<\sigma_{2p_x}<\pi_{2p_y}$$

$$=\pi_{2p_z}<\pi_{2p_y}^{*}=\pi_{2p_z}^{*}<\sigma_{2p_x}^{*}$$

应该指出上述能级顺序不是绝对不变的，其中 σ_{2p}和 π_{2p}的能量相差不大，在有些分子中可能出现 π_{2p}低于 σ_{2p}的情况。

对于异核双原子分子来说，分子轨道通常是由属于不同类型、能量不同的原子的原子轨道组成，所以分子轨道已经失去了中心对称性，于是在分子轨道的符号中无中心对称性的标记。只分别按照 σ 和 π 轨道类型，冠上自然数字以表示能级高低的顺序，如 1σ，2σ，3σ，……及 1π，2π……。这些记号只强调所形成分子轨道的类型，不强调由什么原子轨道组合而成的，可以包括轨道间的相互作用、组合等因素。

分子轨道符号的对应关系见表 3. 3。

表 3. 3 分子轨道符号对应关系

同核双原子分子	σ_{2s}	σ_{2s}^{*}	σ_{2p_x}	π_{2p_y} π_{2p_z}	$\pi_{2p_y}^{*}$ $\pi_{2p_z}^{*}$	$\sigma_{2p_x}^{*}$
	$\sigma_{g,2s}$	$\sigma_{u,2s}$	$\sigma_{g,2p_x}$	$\pi_{u,2p_y}$ $\pi_{u,2p_z}$	$\pi_{g,2p_y}$ $\pi_{g,2p_z}$	$\sigma_{u,2p_x}$
	$2\sigma_g$	$2\sigma_u$	$3\sigma_g$	$1\pi_u$	$1\pi_g$	$3\sigma_u$
异核双原子分子	3σ	4σ	5σ	1π	2π	6σ

四、双原子分子的结构和性质

应用分子轨道理论说明一些典型双原子分子的结构（组态）。略去变分法解薛定谔方程，直接给出结果，对于 He_2^+、He_2、Li_2、O_2 等

分子的结构，在无机化学中已经介绍，本节主要介绍F_2、N_2、O_2；对于异核双原子分子，主要介绍HF、CO、NO，并介绍有关性质。

1. 同核双原子分子

（1）氟分子（F_2）

氟原子的电子组态是$1s^2 2s^2 2p^5$，根据能量相近条件，一个氟原子的$1s$轨道不能同另外一个氟原子的$2s$或$2p$轨道有效地组合成分子轨道。只有能量相同的原子轨道才能有效地组合成分子轨道，再考虑对称性匹配与最大重叠条件，可以得出两个氟原子的$1s$与$1s$，$2s$与$2s$，$2p$与$2p$之间能够组合成相应的分子轨道σ_{1s}，σ_{2s}，σ_{2p_x}，π_{2p_y}，π_{2p_z}等。由于两个氟原子的$1s$电子是内层电子，在正常情况下，内层电子的轨道实际上相互重叠很少，可以认为基本上不发生作用，即σ_{1s}和σ_{1s}^*的能量和原子轨道$1s$相差不多，$1s$电子基本上维持原子轨道状态，故用KK表示，真正起作用的是原子的外层价电子轨道，因此可将氟分子的电子组态写为：

$$F_2 \,[KK\ (\sigma_{2s})^2\ (\sigma_{2s}^*)^2\ (\sigma_{2p_x})^2\ (\pi_{2p_y})^2\ (\pi_{2p_z})^2\ (\pi_{2p_y}^*)^2\ (\pi_{2p_z}^*)^2]$$

各圆括号右上角的数值，表示各外层分子轨道拥有电子的数目。由于σ_{2s}和σ_{2s}^*，π_{2p_y}和$\pi_{2p_y}^*$，π_{2p_z}和$\pi_{2p_z}^*$都充满电子，成键作用和反键作用相互抵消，相当于孤对电子存在，但不参与成键，所以实际上成键的只有一对σ_{2p_x}，因此氟分子中实际上只形成一个σ键，即单键。这和常用的价键结构式$:\ddot{\underset{..}{F}}-\ddot{\underset{..}{F}}:$是一致的。实验测得其键能为153.4kJ·mol^{-1}比一般碳碳单键（C—C）键能（347.7kJ·mol^{-1}）小得多，这可能与氟分子具有较强的反键效应有关，所以净余的单键键能比一般单键键能要低。由于氟分子键很弱，所以氟和其它原子化合，形成离子键或共价键都较强，因此氟分子特别活泼。

Cl_2、Br_2、I_2和F_2有类似结构，因它们的价电子层结构类似，所以化学性质亦相似。

（2）氮分子（N_2）

氮原子的电子组态是$(1s)^2\ (2s)^2\ (2p)^3$，按照分子轨道的能级顺序，氮分子的电子组态似应为：

$$N_2 \,[KK\ (\sigma_{2s})^2\ (\sigma_{2s}^*)^2\ (\sigma_{2p_x})^2\ (\pi_{2p_y})^2\ (\pi_{2p_z})^2]$$

可以看出占据成键轨道有$(\sigma_{2p_x})^2$，$(\pi_{2p_y})^2$，$(\pi_{2p_z})^2$，共三对电子，相当于一个σ键、两个π键，它与典型的价键结构式：N≡N：一致。解释了N≡N的三重键结构。但是，氮分子的这种电子结构与氮分子的电子光谱、光电子能谱的数据不符合。根据光电子能谱分析，电子占据最高能量轨道是σ型，次高轨道才是π型。而且也不易解释氮分子的化学性质的特殊稳定性，以及N_2作为配体形成配合物时多为端基配位而不象乙炔是侧基配位。这是因为上面的讨论忽略了对称性相同能量比较接近的分子轨道之间的相互作用。

从对称性角度分析，可以得出一个重要结论：对称性不同的分子轨道之间无作用，而对称性相同的分子轨道之间可以相互作用（两个轨道的能量愈近，相互作用愈大）。氮分子的σ_{2s}轨道和σ_{2p}轨道的对称性相同，且能量较为接近，所以它们可以相互作用，形成两个新的分子轨道$(\sigma_{2s})'$（实际已包含p轨道的性质）和$(\sigma_{2p})'$（实际已包含s轨道的性质）；而且$(\sigma_{2s})'$的能量低于$(\sigma_{2s}$，$(\sigma_{2p})'$的能量高于σ_{2p}。类似的，由于σ_{2s}^*轨道和σ_{2p}^*轨道的对称性相同，因而也发生相互作用，形成两个新的分子轨道$(\sigma_{2s}^*)'$和$(\sigma_{2p}^*)'$轨道。

这种相互作用的结果，改变了原来同核双原于分于的各分子轨道的能级顺序，使$(\sigma_{2p})'$轨道的能量高于$(\pi_{2p_y})=(\pi_{2p_z})$轨道的能量，这样氮分子的电子组态为

$$N_2 \,[KK\ (\sigma_{2s})'^2\ (\sigma_{2s}^*)'^2\ (\pi_{2p_y})^2\ (\pi_{2p_z})^2\ (\sigma_{2_p})'^2]$$

亦常用另外一种记法：

$$N_2 \,[\ (1\sigma_g)^2\ (1\sigma_u)^2\ (2\sigma_g)^2\ (2\sigma_u)^2\ (1\pi_u)^4\ (3\sigma_g)^2]$$

氮分子轨道的能级图示意于图3.12。可以看出最高占据轨道是$3\sigma_g$，是σ型，次高占据轨道是$1\pi_u$，是π型，同光电子能谱的结果是一致的，光电子能谱测得氮分子轨道电离能为：

$$3\sigma_g\ [\ (\sigma_{2p})'] = 1502.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$1\pi_u\ (\pi_{2p_y},\ \pi_{2p_z}) = 1610.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$2\sigma_u\ [\ (\sigma_{2s}^*)'] = 1809.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

电离能愈小的分子轨道能量愈高。由于 $1\pi_u$ 比 $3\sigma_g$ 能量低，即氮分子中的 π 电子不如 σ 电子活泼，因此 N≡N 中 π 键不如乙炔 π 键易断裂。

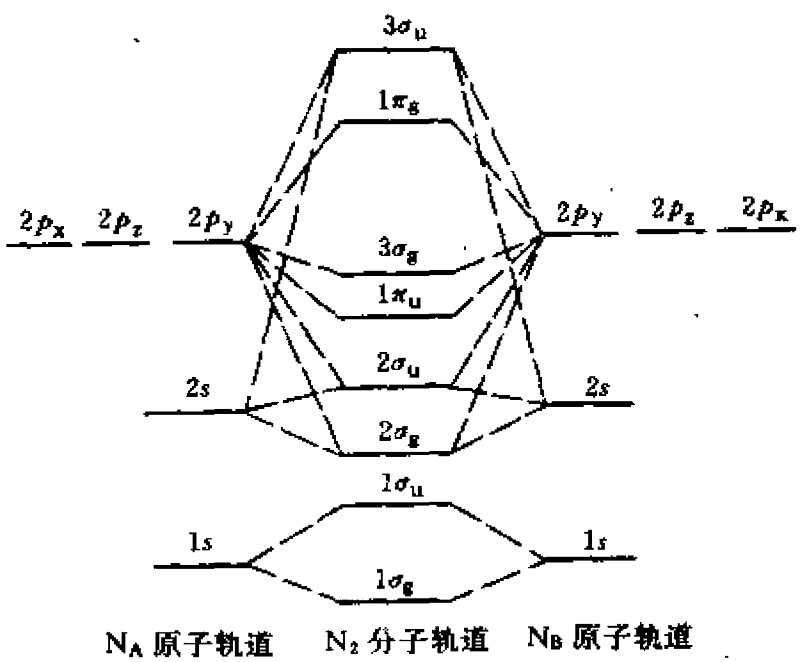


图 3.12 氮分子轨道能级示意图

通过计算可以得出 $3\sigma_g$ 与 $2\sigma_u$ 的轨道图形（见图 3.13）。从图中看出占据 $3\sigma_g$ 的两个电子的几率密度（电子云）主要分布在两核的外侧，所以是孤对电子。同样，占据 $2\sigma_u$ 轨道的两个电子的电子云也是主要集中在核外侧，因而也是孤对电子，而成键的三对电子是 $(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^4$，相当于一个 σ 键及两个 π 键，由于这三个成键轨道能量都很低，所以氮分子的叁键特别稳定。键能为 945.6kJ·mol^{-1}，键长为 109.8pm，比碳碳叁键（C≡C）键能（812.4kJ·mol^{-1}）高，比 C≡C 叁键键长（121pm）短。迄今为止，工业上打开氮氮叁键（N≡N）合成氨，主要靠铁催化剂在高温高压条件下实现。而生物中的固氮酶却可以在常温常压条件下将氮转化为其它化合物。目前的研究成果表明通过过渡金属与氮分子络合，可以形成分子氮络合物：1975 年柴特（Chatt）在常温常压条件下制备了分子氮络合物——顺式〔$M(N_2)_2\cdot(PMe_2Ph)_4$〕（其中 M 为 Mo 或 W，Me 表示 CH_3 基，Ph 表示 C_6H_5 基），并成功地从这种络合物的水解中得到了氨，为常

温常压下合成氨奠定了基础。

（3）氧分子（O_2）

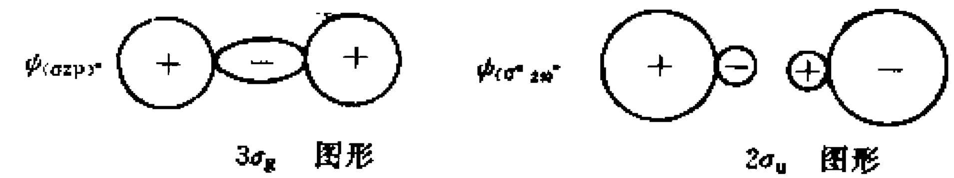


图 3.13 $3\sigma_g$ 与 $2\sigma_u$ 的轨道图形

氧原子的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^4$，氧分子的电子组态为：

$$O_2\ [KK\ (\sigma_{2s})^2\ (\sigma_{2s}^*)^2\ (\sigma_{2p_x})^2\ (\pi_{2p_y})^2\ (\pi_{2p_z})^2\ (\pi_{2p_y}^*)^1\ (\pi_{2p_z}^*)^1]$$

由于氧原子的 $2s$ 和 $2p_x$ 原子轨道能级相差较大（16eV 以上），σ_{2s} 与 σ_{2p_x} 及 σ_{2s}^* 与 σ_{2p}^* 之间不发生作用，因此氧分子的电子组态与通常的分子类似。因为有两个电子占据两个能量相同的反键 π 轨道，根据洪特规则，为了使体系能量较低，电子应尽可能分占两个轨道且自旋平行。这样氧分子应该是顺磁性的，实验证明的确是顺磁性分子，有两个自旋平行电子，这是分子轨道理论获得成功的一个重要例子。其成键情况是 σ_{2p_x} 有两个电子生成一个 σ 键，$(\pi_{2p_y})^2\ (\pi_{2p_y}^*)^1$ 和 $(\pi_{2p_z})^2\ (\pi_{2p_z}^*)^1$ 各有三个电子，是生成两个三电子 π 键，简记为

$$:\overset{\cdots}{\underset{\cdots}{O-O}}:$$

中间短线 σ 键，上下各三个点代表两个三电子 π 键，每个三电子 π 键有两个电子在成键轨道，一个电子在反键轨道，相当于半个键，两个三电子 π 键合在一起相当于一个正常 π 键，因此，从键能和键长看仍相当于生成氧氧双键（O=O）。实验的键长值为 $R_r=120.7$pm，键能为 492kJ·mol^{-1}，氧分子的活泼性和它存在三电子键（电子未配对，分子轨道未充满）有一定关系。

2. 异核双原子分子

在异核双原子分子中，由异核原子轨道组合成分子轨道，由于原子间电负性的不同以及互相组合的原子轨道间能级的差别，给原子轨道线性组合成分子轨道带来复杂性，使分子轨道对称中心消失，产生共价键的极性。

(1) 氟化氢分子 (HF)

氢原子和氟原子的电子组态为：

$$H〔(1s)^1〕, F〔(1s)^2 (2s)^2 (2p)^5〕$$

仅从对称性来看，氢原子 (H) 的 $1s$ 轨道和氟原子 (F) 的 $2s$ 轨道或任一个 $2p$ 轨道均可组成分子轨道，氢原子 $1s_H$ 轨道的能量与氟原子 $2P_F$ 轨道的能量，满足能量相近条件，因此氢原子的 $1s$ 轨道与氟原子的一个 $2p$ 轨道可以组合成分子轨道。设氢原子和氟原子沿 X 轴方向成键，按对称性原则，氢原子的 $1s$ 轨道只有和氟原子的 $2p_x$ 轨道才能有效地组成分子轨道。这样，氟原子的 $1s$、$2s$、$2p_y$ 和 $2p_z$ 等外层原子轨道，在生成氟化氢分子后基本上都保留下来，这种轨道称为非键轨道，在这种轨道上的电子称为非键电子。

氟化氢分子轨道能级示意图如图 3.14 所示。

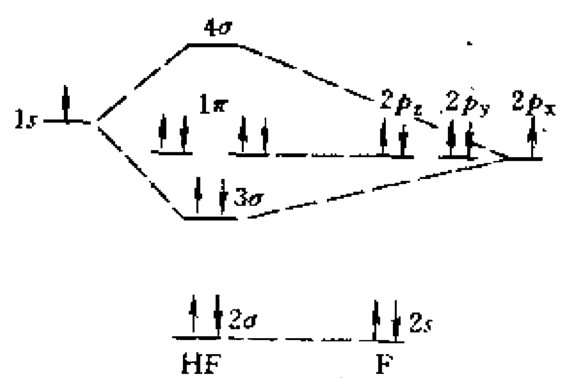


图 3.14 氟化氢分子轨道能级示意图

氟化氢分子的电子构型则可表示为：

$$HF〔(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (1\pi)^4〕$$

氟化氢分子中的 1σ，2σ，1π 均为非键轨道。它们与氟原子的 $1s$、$2s$、$2p_y$ 和 $2p_z$ 基本相同，所以氟化氢分子中只有 3σ 是成键轨道，因而氢原子和氟原子间的化学键为 σ 单键。光电子能谱实验证明：氟化氢分子中占据最高能级的轨道的确为非键轨道，次高能级占据轨道才是成键轨道。非键轨道中的电子称为非键电子，成键轨道中的电子称为成键电子。

(2) 一氧化碳 (CO)

一氧化碳与氮分子的电子数相同（氮比碳多一个电子，比氧少一个电子），这类分子叫等电子分子。等电子分子具有相类似的成键情况、电子组态和性质，称为等电性原理。因此，一氧化碳电子组态和氮分子类似，由于是异核双原子分子，故记为：

$$CO〔(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (1\pi)^4 (5\sigma)^2〕$$

正因为一氧化碳是异核分子，这又使它的电子组态具有 3 个新的特点。(i) 已失去了中心对称性。(ii) 由于碳与氧各自原子轨道的能级不同，电负性不同，所形成的分子轨道能级、电子的几率密度分布都不同于氮分子。一氧化碳价轨道图形见图 3.15。计算结果表明 3σ 是弱成键轨道，4σ 是弱反键轨道。1π 是强成键二重简并轨道，5σ 是弱成键轨道。所以可以认为一氧化碳是二重 π 键和一个 σ 键。实验测得一氧化碳的键长为 112.8pm，键离解能 $1070.98kJ \cdot mol^{-1}$，同 N_2 的三重键接近，可见一氧化碳是三重键分子。(iii) 从图 3.15 看出，3σ、4σ 甚至 1π 上的电荷密度中心都不同程度地偏于氧，然而最外层 5σ 上的电荷密度中心却偏向于碳，但总的电荷密度中心偏移不大，分子的偶极矩很小 ($\mu=0.112D$)。它以 5σ 电子与金属原子或离子形成端基配合物。这在配合物的研究中很有意义。

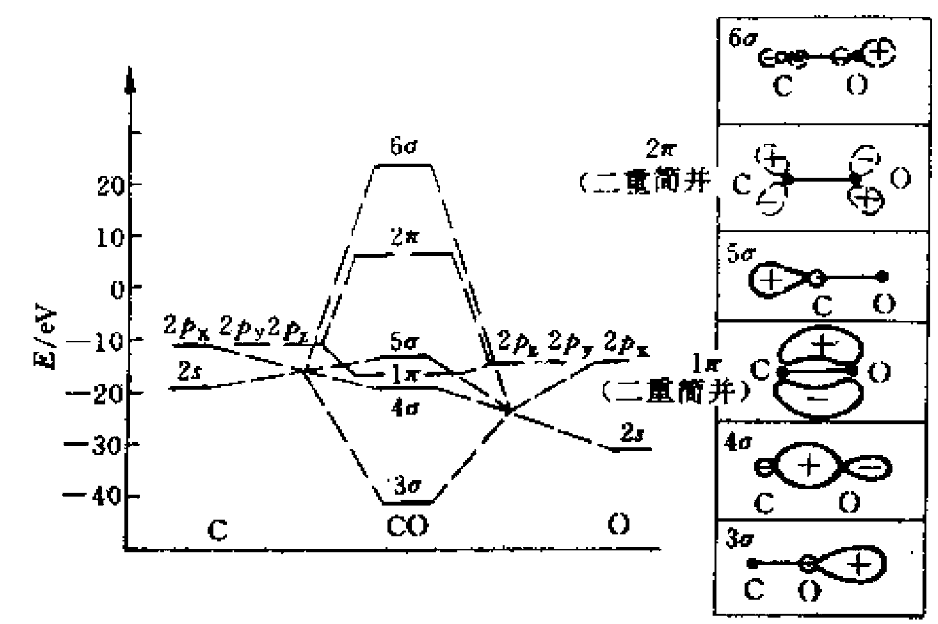


图 3.15 一氧化碳的 MO 能级图

(3) 一氧化氮 (NO)

一氧化氮比氮分子多一个电子，同氧分子离子 (O_2^+) 具有相同电子数，由于一氧化氮是异核双原子分子，有些方面又不同于氧分子离子，一氧化氮的组态为：

$$NO〔(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (1\pi)^4 (5\sigma)^2 (2\pi)^1〕$$

最后一个电子占据反键轨道 2π，出现了一个三电子 π 键使分子稳定性降低，整个分子形成一个 σ 键，一个 π 键，一个三电子 π 键，可表示为 :N≡O :，净的成键电子对数目为 2.5，亦称键级为 2.5。由于具有未配对电子，它相当于一个自由基，具有顺磁性。若失去一个 2π 电子，形成 NO^+，键级为 3，故 NO^+ 较 NO 更稳定。

总结双原子分子轨道理论的讨论，可以看到原子成键时，内层电子基本上不起作用，主要是外层电子起作用。外层电子亦称价电子，其中又有一部分成键与反键相抵消，相当于不起作用的孤对电子，只有一部分是有效成键的。一般讨论分子成键时，主要考虑价电子，忽略内层电子。

五、休克尔分子轨道理论和共轭分子

前面介绍的是用简单分子轨道理论处理双原子分子体系，本节将介绍处理多原子分子体系，而且只限于共轭分子体系。

1931 年休克尔采用 LCAO 近似，处理离域 π 电子体系，再经进一步简化，形成 休克尔分子轨道法，即 HMO 法。一般来说，分子轨道法可处理分子体系中全部电子，但 HMO 法只限于 π 电子体系。此法处理有机共轭和芳烃体系的 π 电子获得相当的成功。由于它采取了较大幅度的近似，因而简化了计算，只用代数运算就可以解决问题。得到的结果也很简单，求出的 π 电子能级和波函数中只含有的几个参数。虽然此法粗糙，但却抓住了 π 电子体系的主要问题，所以能定性说明分子的稳定性、芳香性。由于引进了电荷密度、键级、自由价等概念，在化学反应能力的研究中也有一定价值。

1. 休克尔分子轨道法

有机共轭分子为平面构型，例如，丁二烯分子的碳原子以 sp^2 杂化轨道与其它碳原子以及氢原子的 1s 轨道组成 σ 分子轨道，4 个碳原子和 6 个氢原子位于同一平面上，形成一个分子平面。每个碳原子余下的一个垂直于分子平面的 p_z 轨道相互重叠形成 π 键，这种 2 个以上原子之间形成的 π 键称为离域 π 键，亦称大 π 键。

（1）休克尔近似

（i）σ-π 分离近似　在平面型的共轭分子中，假设 π 电子可以从各原子实（核和内层电子）与 σ 电子所构成的分子骨架（或分子实）中分离出来，单独处理。称这种把 σ 电子和 π 电子分别处理的近似方法为 σ-π 分离近似，也叫做 π 电子近似。

（ii）LCAO-MO 近似　象通常的分子轨道一样，在 HMO 法中也可以采用单电子近似和 LCAO-MO 近似。即分子中每个 π 电子的运动状态可以用波函数 ψ 来描述，称为 π 轨道。它由具有相同对称性的所有相邻碳原子的 $2p_z$ 轨道 ϕ_i 的线性组合而成。若体系含有 n 个相互共轭的碳原子，则

$$\psi_K=\sum_{i=1}^{n}C_{Ki}\phi_i \qquad (i=1,\ 2,\ \cdots\cdots n) \qquad (3\text{-}24)$$

（iii）库仑积分、交换积分、重叠积分近似

（a）库仑积分，假定各碳原子的库仑积分都相同，其值为 α。

$$H_{i,i}=\alpha \qquad (3\text{-}25)$$

（b）交换积分，分子中直接键连碳原子间的交换积分都相同，其值为 β。面非键连碳原子间的交换积分都是零，即忽略非直接键连原子的原子轨道的相互作用。

$$H_{i,j}=\begin{cases}\beta & j=i\pm1\\ 0 & j\gtrless i\pm1\end{cases} \qquad (3\text{-}26)$$

（c）重叠积分，各原子轨道间的重叠积分都取为零。

$$S_{i,j}=\begin{cases}1 & j=i\\ 0 & j\neq i\end{cases} \qquad (3\text{-}27)$$

库仑积分近似表示分子中每个碳原子 p_z 电子的能量都等于 α，不考虑碳原子位置的差别；交换积分近似忽略了不相邻原子轨道 p_z 的相互作用，β 只决定相邻 p_z 轨道的作用；重叠积分近似略去了所有原子间的重叠积分。以上三点近似，具有较大的近似程度，但它突出了对成键起主要作用的 β 积分的贡献，抓住了问题的主要方面，面且 α、β 数值都是由实验数据确定的参数，不需要计算积分。

（2）用 HMO 理论处理丁二烯分子

在丁二烯中，π 电子的分子轨道 ψ 由 4 个碳原子的 $2p_z$ 轨道线性

组合而成。

$$\psi=C_1\psi_1+C_2\psi_2+C_3\psi_3+C_4\psi_4 \quad (3\text{-}28)$$

由变分法确定丁二烯分子轨道的能量

$$E=\frac{\int\psi\hat{H}\psi\mathrm{d}\tau}{\int\psi^2\mathrm{d}\tau} \quad (3\text{-}29)$$

将式（3-28）代入式（3-29），类似 H_2^+ 的处理方法，再根据 HMO 假定，久期方程简化为：

$$\left.\begin{aligned}C_1(\alpha-E)+C_2\beta&=0\\C_1\beta+C_2(\alpha-E)+C_3\beta&=0\\C_2\beta+C_3(\alpha-E)+C_4\beta&=0\\C_3\beta+C_4(\alpha-E)&=0\end{aligned}\right\} \quad (3\text{-}30)$$

这是一个四元一次的齐次方程组，系数 C_1，C_2，C_3 和 C_4 有非零解的充分必要条件是下列久期行列式为零。

$$\begin{vmatrix}\alpha-E & \beta & 0 & 0\\ \beta & \alpha-E & \beta & 0\\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta\\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E\end{vmatrix}=0$$

用 β 除行列式各列，并设 $x=\frac{\alpha-E}{\beta}$，则得到：

$$\begin{vmatrix}x & 1 & 0 & 0\\ 1 & x & 1 & 0\\ 0 & 1 & x & 1\\ 0 & 0 & 1 & x\end{vmatrix}=0$$

展开行列式，得到一个四次方程。

$$x^4-3x^2+1=0$$

再设 $y=x^2$，上式简化为二次方程：

$$y^2-3y+1=0$$

解之，得

$$y=0.382,\ 2.618$$

$$X=\pm0.618,\ \pm1.618$$

这样根据 $E=\alpha-x\beta$，得到丁二烯的 π 分子轨道的能量为：

$$\left.\begin{aligned}E_{\mathrm{I}}&=\alpha+1.618\beta\\E_{\mathrm{II}}&=\alpha+0.618\beta\\E_{\mathrm{III}}&=\alpha-0.618\beta\\E_{\mathrm{IV}}&=\alpha-1.618\beta\end{aligned}\right\} \quad (3\text{-}31)$$

将上述各 E 值代入久期方程式（3-30），并结合归一化条件，

$$\int\psi^2\mathrm{d}\tau=C_1^2+C_2^2+C_3^2+C_4^2=1$$

可以解出对应四个 E 值的四组（C_1、C_2、C_3、C_4）系数值。因此丁二烯离域 π 键的四个分子轨道为：

$$\left.\begin{aligned}\psi_{\mathrm{I}}&=0.3717\psi_1+0.6015\psi_2+0.6015\psi_3+0.3717\psi_4\ (\text{对应 } E_{\mathrm{I}})\\\psi_{\mathrm{II}}&=0.6015\psi_1+0.3717\psi_2-0.3717\psi_3-0.6015\psi_4\ (\text{对应 } E_{\mathrm{II}})\\\psi_{\mathrm{III}}&=0.6015\psi_1-0.3717\psi_2-0.3717\psi_3+0.6015\psi_4\ (\text{对应 } E_{\mathrm{III}})\\\psi_{\mathrm{IV}}&=0.3717\psi_1-0.6015\psi_2+0.6015\psi_3-0.3717\psi_4\ (\text{对应 } E_{\mathrm{IV}})\end{aligned}\right\} \quad (3\text{-}32)$$

可以看出，由 4 个原子轨道组合得到的分子轨道数目仍然是 4 个，其分子轨道示意图如图 3.16 所示，图中各个 p 轨道的大小按其系数 C_i 的比例画出，因为 C_i 代表原子轨道 ψ_i 在分子轨道中的贡献。

丁二烯离域 π 键的能级图如图 3.17 所示，据式（3-31），而且 β 为负值，所以有

$$E_{\mathrm{I}}<E_{\mathrm{II}}<E_{\mathrm{III}}<E_{\mathrm{IV}}$$

其中 E_{I}、E_{II} 比 α 能级低，是成键分子轨道能级。E_{III}、E_{IV} 比 α 能级高，是反键分子轨道能级。丁二烯在基态时，4 个 π 电子填充在对应 E_{I} 和 E_{II} 的成键分子轨道 ψ_{I} 和 ψ_{II} 上，形成扩展于整个碳分子骨架的离域 π 键。

π 电子总能量，即各分子轨道上所有 π 电子能量总和 E 为：

$$2E_{\mathrm{I}}+2E_{\mathrm{II}}=4\alpha+4.472\beta$$

下面给出两个重要的概念。

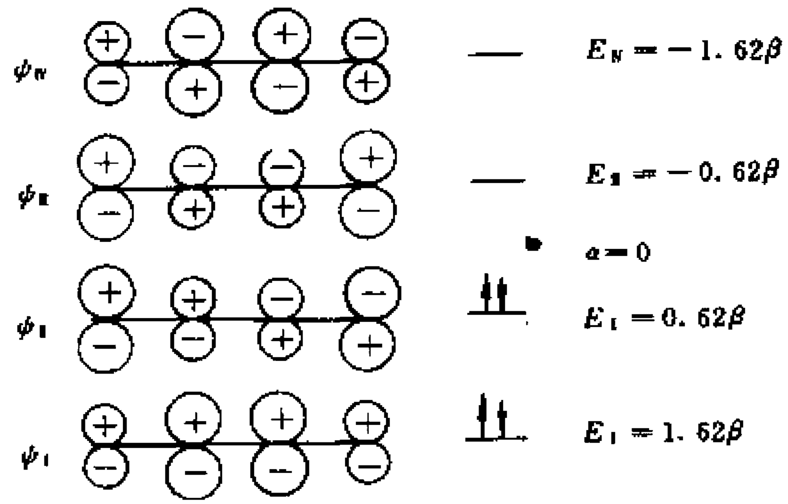


图 3.16 丁二烯离域 π 键分子轨道图

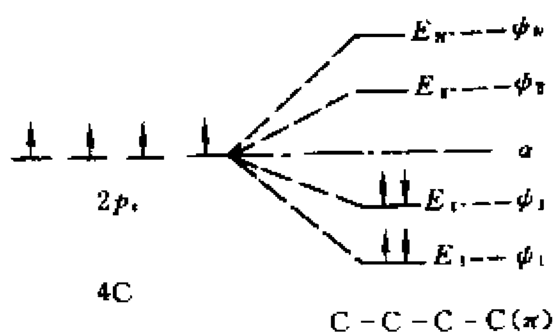


图 3.17 丁二烯 π 键分子轨道能级图

(i) 离域 π 键的键能，用 E_π 表示，它应为参与组成分子轨道的原子轨道上电子的能量与全部离域 π 键分子轨道上电子能量的差值。

$$E_\pi=4\alpha-(2E_1+2E_I)=4\alpha-(4\alpha+4.472\beta)=-4.472\beta$$

(ii) 离域能。如果把丁二烯的 π 键看成是相当于 2 个乙烯式小 π 键，已知一个乙烯小 π 键能为 -2β，2 个乙烯小 π 键能为 -4β。由于丁二烯的分子中的 π 电子离域化，使体系的总能量下降，变得更稳定，下降的能量称为离域能，用 E_D 表示。它等于 2 个乙烯小 π 键能与丁二烯离域 π 键能之差。

$$E_D=2E_{小\pi}-E_\pi=(-4\beta)-(-4.472\beta)=0.472\beta$$

这是由于电子运动范围扩大而引起的能量降低值，是 4 个 π 电子的集体效果。

由于 $E_D<0$，所以丁二烯的热稳定性比乙烯强。但就个别电子而言，乙烯的基态 π 电子能量为 $E_{小\pi}=\alpha+\beta$，丁二烯的 π 电子能量为 $E_1=\alpha+1.618\beta$，$E_2=\alpha+0.618\beta$，所以 $E_1<E_{小\pi}<E_2$，因此丁二烯的 4

个 π 电子中有两个能级比乙烯 π 电子能级高，它们比较活泼。所以从某些反应性能上看，如丁二烯的加成反应活性及 π 配位活性方面都比乙烯要活泼。

一般来说，共轭分子的离域能（绝对值）比较大，则分子也就相对比较稳定。例如碳环共轭分子（苯、萘、蒽），由 HMO 理论计算的 E_D 分别写在结构式下面，可以看出离域能



E_D -2β -3.68β -5.31β

依次增大，而分子的稳定性也依次增高。

关于交换积分 β 的估算：积分 $H_{i,j}$ 虽然可从理论上计算，但是根据实验数据进行估算更容易，HMO 法就是按照后一方法求 β。乙烯氢化热为 $-137.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，如果丁二烯是由 2 个无相互作用的乙烯构成，其氢化热应为 $-274.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，实验测定为 $-238.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，比预期的低 $35.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，已知丁二烯的离域能为 0.472β，即 $-35.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=0.472\beta$，由此求得 $\beta=-75.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

已知苯的离域能为 -2β，由实验求得离域能为 $146\sim167\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，求出 β 值为 $-73\sim84\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

若求得共轭分子的交换积分 β 值，就可以计算有关能量。

例 3.1 试用 HMO 法求出乙烯 π 键的键能和分子轨道。

解：分子轨道 ψ 是两个 p_z 原子轨道的线性组合，

$$\psi=C_1\phi_1+C_2\phi_2$$

利用变分法

$$E=\frac{\int(C_1\phi_1+C_2\phi_2)\hat{H}(C_1\phi_1+C_2\phi_2)\,d\tau}{\int(C_1\phi_1+C_2\phi_2)^2d\tau}$$

求得久期方程式为：

$$C_1(\alpha-E)+C_2\beta=0$$

$$C_1\beta+C_2(\alpha-E)=0$$

相应的久期行列式为：

$$\begin{vmatrix} (\alpha-E) & \beta \\ \beta & (\alpha-E) \end{vmatrix}=0$$

令

$$x=\frac{\alpha-E}{\beta}$$

得 $$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix}=0$$

展开行列式，解得：

$$x_{1,2}=\pm 1$$

代入 $x=\frac{\alpha-E}{\beta}$，解得

$$E_1=\alpha+\beta \qquad E_2=\alpha-\beta \qquad E_1<E_2$$

相应波函数

$$\psi_1=\frac{1}{\sqrt{2}}\ (\phi_1+\phi_2)$$

$$\psi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}\ (\phi_1-\phi_2)$$

π 电子能量为

$$2E_1=2\ (\alpha+\beta)\ =2\alpha+2\beta$$

π 键键能为：

$$E_\pi=2\alpha-\ (2\alpha+2\beta)\ =-2\beta$$

(3) 电荷密度、键级、自由价

由 HMO 理论可求得 π 电子体系的离域能，原子电荷密度，π 键级及自由价，这些量与分子的性质（如偶极矩、键长……）以及分子的化学反应活性有着密切的联系。

(i) 电荷密度。根据 HMO 理论，π 电子在整个分子中运动，因此电子在某处出现的总几率密度，就表示在该处的电荷密度。设分子的第 k 个分子轨道为 ψ_k，可表示为：

$$\psi_k=C_{k,1}\phi_1+C_{k,2}\phi_2+\cdots\cdots+C_{k,i}\phi_i$$

由 ψ_k 的归一化条件 $\int\psi_k^2\mathrm{d}\tau=1$，且忽略重叠积分，有

$$\sum_i C_{k,i}^2=1$$

若 ψ_k 上只有一个电子，则 $\sum_i C_{k,i}^2$ 表示在 k 分子轨道上总的电荷密度，那么 $C_{k,i}^2$ 表示原子在 i 处的电荷密度。如果在分子轨道 ψ_k 中有 n_k（可以为 0、1 或 2）个电子，则原子 i 的电荷密度为 $n_kC_{k,i}^2$。把电子所占据的各分子轨道的 $C_{k,i}^2$ 值加起来，得到原子 i 处总电荷密度，用 ρ_i 表示。

$$\rho_i=\sum_k n_kC_{ki}^2 \tag{3-33}$$

ρ_i 表示在原子 i 处的 π 电子密度，例如丁二烯分子基态分子轨道 ψ_1、ψ_2 各有 2 个电子，则由式（3-33）求得在各碳原子上的 π 电子密度为：

$$\rho_1=2\times(0.372)^2+2\times(0.602)^2=1.00$$

$$\rho_2=2\times(0.602)^2+2\times(0.372)^2=1.00$$

$$\rho_3=2\times(0.602)^2+2\times(-0.372)^2=1.00$$

$$\rho_4=2\times(0.372)^2+2\times(-0.602)^2=1.00$$

计算结果表明丁二烯分子中，在 4 个碳原子上的电荷密度都等于 1，说明离域 π 键所产生的平均效应，仍相当于配给每个碳原子 1 个电子。

(ii) 键级，表示相邻原子间成键的强度。定义单键和双键的键级分别为 1 和 2。在共轭分子中，HMO 理论认为 π 电子处于多中心的分子轨道中运动，两相邻原子间的成键程度不一定相同，引入键级作为其量度。已知键强度与两原子轨道成键程度有关，在满足对称性一致的条件下，重叠愈大，键强度愈大，由丁二烯分子轨道图 3.16 看出，相邻原子间的成键程度的大小与各分子轨道中这两原子轨道系数大小有关，因而相邻原子（第 i 和第 j 原子）间的 π 键的键级定义为：

$$p_{i,j}=\sum n_kC_{k,i}C_{k,j} \tag{3-34}$$

式中　n_k——占据第 k 个分子轨道 ψ_k 中的电子数；

$C_{k,i}$、$C_{k,j}$—— 分别为第 k 个分子轨道中第 i、j 个原子轨道系数。

求和是对所有占据分子轨道 k 进行的，例如基态丁二烯中各相邻原子间 π 键的键级为：

$$p_{1,2}=2C_{1,1}C_{1,2}+2C_{2,1}C_{2,2}$$
$$=2(0.372)(0.602)+2(0.602)(0.372)=0.894$$
$$p_{2,3}=2C_{1,2}C_{1,3}+2C_{2,2}C_{2,3}$$
$$=2(0.602)(0.602)+2(0.372)(-0.372)=0.447$$
$$p_{3,4}=2C_{1,3}C_{1,4}+2C_{2,3}C_{2,4}$$
$$=2(0.602)(0.372)+2(-0.372)(-0.602)=0.894$$

以上讨论的“键级”都是 π 键的键级。若把相邻原子的 σ 键也计算在内，通常取一个正常 σ 键键级为 1，非相邻原子间的键级为零，所以相邻原子的总键级 $P_{i,j}$应为：

$$P_{i,j}=p_{i,j}(\sigma)+p_{i,j}(\pi)=1+p_{i,j}(\pi) \qquad (3\text{-}35)$$

例如，基态丁二烯分子中的总键级 $p_{i,j}$应为：

$$P_{1,2}=1+p_{1,2}(\pi)=1+0.894=1.894$$
$$P_{2,3}=1+p_{2,3}(\pi)=1+0.447=1.447$$
$$p_{3,4}=1+p_{3,4}(\pi)=1+0.894=1.894$$

可见 1—2 和 3—4 原子间的双键特性较 2—3 原子间的强，因而前者的键长要短，键能要大。

(iii) 原子成键度，分子中某原子的成键度，用该原子与周围其它原子的总键级之和表示，即

$$N_i=\sum P_{i,j} \qquad (3\text{-}36)$$

N_i 表示分子中某原子 i 的成键度。例如，丁二烯分子中第一个碳原子的成键度 N_1 为：

$$N_1=2p_{1H}+P_{1,2}=2+1.894=3.894$$

第二个碳原子的成键度 N_2 为：

$$N_2=p_{2H}+P_{1,2}+P_{2,3}$$
$$=1+(1+0.894)+(1+0.447)=4.341$$

$$N_3=N_2=4.341$$
$$N_4=N_1=3.894$$

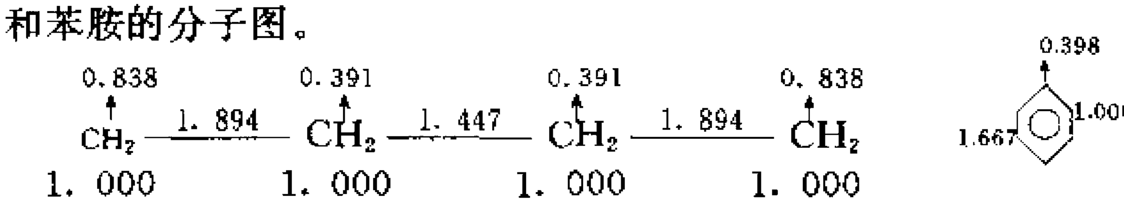
(iv) 自由价，分子中某原子 i 的自由价 F_i 定义为 i 原子的最大成键度 N_{max}，与现有成键度的差值，即

$$F_i=N_{max}-N_i \qquad (3\text{-}37)$$

已知碳原子的 $N_{max}=4.732$（下面证明），则丁二烯分子 C_1、C_2、C_3、C_4 原子的自由价分别为：

$$F_1=F_4=4.732-3.894=0.838$$
$$F_2=F_3=4.732-4.341=0.391$$

(v) 分子图与反应活性。将共轭分子中的电荷密度、键级、自由价等重要数据和其结构式或结构式中表示分子骨架的部分结合起来，构成分子图。在分子图中，键级写在键的近旁，电荷密度和自由价写在该原子的附近，自由价则用箭头标记出来。下面是丁二烯和苯胺的分子图。



利用分子图可以粗略地估计分子中各个键的极性，以及大致判断各个原子在化学反应中的相对活性。通常，是利用电荷密度来判断离子型反应中各个原子的活性大小；而在自由基反应中，则以自由价的大小来判断反应主要发生在哪些原子上。

如薁的分子图见图 3.18。

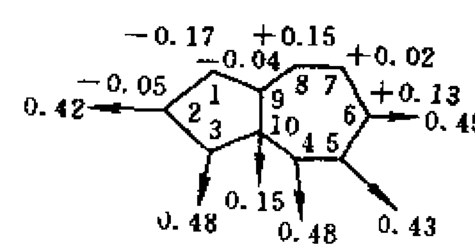
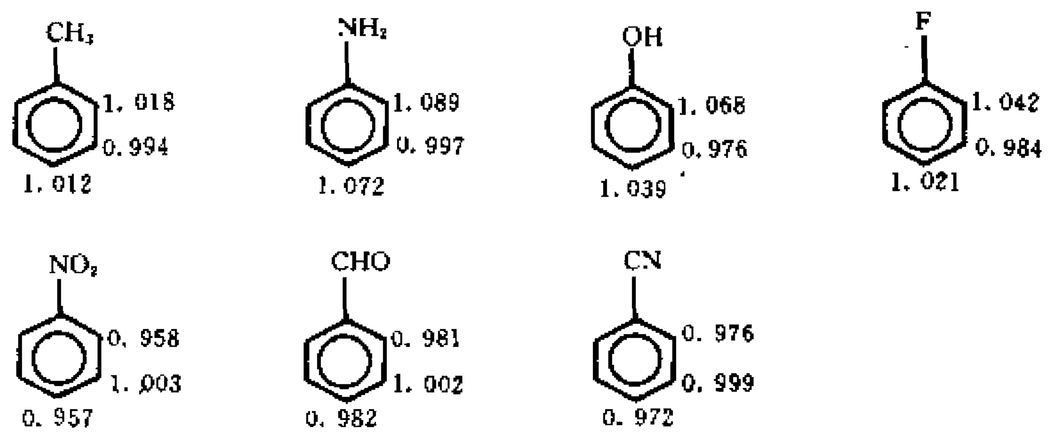


图 3.18 薁的分子图

由图可见，亲电试剂在薁分子电荷密度最大的位置“1”处最容

易反应，而亲核试剂则在“8”或“6”处容易反应。在自由基反应中，则自由价较高的“3”“4”位置活性较大。这些推断和实验事实基本上是一致的。

有机化学早就总结出了“定位律”，对于硝基、磺酸基等这样一些亲电试剂的取代反应，若苯环上已经有了第一类取代基（$-CH_3$，$-NH_2$，$-OH$ 等），则导致苯环活化，并优先发生邻对位取代；若苯环上已经有了第二类取代基（$-NO_2$，$-CN$，$-CHO$ 等），则导致苯环钝化，并优先发生间位取代。只对于卤素（—F，—Cl，—Br）例外，卤素是钝化基团，但优先发生邻对位取代。作出这些取代苯的原子电荷密度图如下。

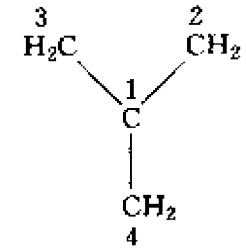


由图可见，第一类取代苯（包括卤素），邻对位电荷密度比间位大，故亲电试剂优先进攻邻对位，发生取代。而对于第二类取代苯，间位电荷密度比邻对位大，故对亲电试剂的进攻，优先发生间位取代。

另外，第一类取代基使苯环上其余各原子的电荷密度增大，故起活化作用；第二类取代基则相反，使苯环上其余各原子电荷密度减小，故起钝化作用（对亲电试剂的进攻）。

例 3.2 由 HMO 法计算三次甲基甲烷分子中心碳原子的最大成键度 N_{max}。

解：三次甲基甲烷分子中心碳原子与相邻的原子形成 3 个 σ 键和 1 个四原子大 π 键。可以认为中心碳原子 1 达到了最大成键度，应用 HMO 法，根据碳原子成键情况得久期方程式为



$$
\begin{aligned}
C_1x+C_2+C_3+C_4 &= 0\\
C_1+C_2x &= 0\\
C_1+C_3x &= 0\\
C_1+C_4x &= 0
\end{aligned}
$$

久期行列式为：

$$
\begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 1\\ 1 & x & 0 & 0\\ 1 & 0 & x & 0\\ 1 & 0 & 0 & x \end{vmatrix}=0
\qquad
\begin{aligned}
&x^4-3x^2=0\\
&x_1=-\sqrt{3}\\
&x_2=x_3=0\\
&x_4=\sqrt{3}
\end{aligned}
$$

由 $x=\alpha-E/\beta$ 求得分子轨道的能量：

$$E_{\mathrm{I}}=\alpha+\sqrt{3}\beta \qquad E_{\mathrm{II}}=E_{\mathrm{III}}=\alpha \qquad E_{\mathrm{IV}}=\alpha-\sqrt{3}\beta$$

将 x 分别代入久期方程式，求得相应的分子轨道为：

$$\psi_{\mathrm{I}}=\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1+\frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_2+\phi_3+\phi_4) \qquad (E_{\mathrm{I}})$$

$$\psi_{\mathrm{II}}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2-\phi_3) \qquad (E_{\mathrm{II}})$$

$$\psi_{\mathrm{III}}=\frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_4-\phi_2-\phi_3) \qquad (E_{\mathrm{III}})$$

$$\psi_{\mathrm{IV}}=\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1-\frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_2+\phi_3+\phi_4) \qquad (E_{\mathrm{IV}})$$

基态三次甲基甲烷 4 个 π 电子填充在 2 个成键轨道 ψ_{I} 与 ψ_{II} 上，因此中心碳原子与相邻碳原子间的 π 键为：

$$p_{1,2}=2C_{1,1}C_{1,2}+2C_{2,1}C_{2,2}+0+0=2\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{6}}+2\times0=\frac{1}{\sqrt{3}}$$

同法可求

$$p_{1,3}=\frac{1}{\sqrt{3}} \qquad p_{1,4}=\frac{1}{\sqrt{3}}$$

包括 σ 键在内的中心碳原子总的成键度为：

$$N_1=3+3\frac{1}{\sqrt{3}}=4.732$$

这是碳原子的最大成键度。

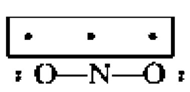
$$N_{max}=4.732$$

2. 离域 π 键形成条件和类型

离域 π 键的形成不只限于单双键交替的共轭分子，只要满足下面两个条件都可以形成离域 π 键：(i)形成离域 π 键的原子应在同一平面上，每个原子可以提供 1 个彼此平行的 p 轨道，以保证最大重叠；(ii) π 电子数小于参加成键的 p 轨道数的 2 倍。按照分子轨道理论，n 个原子轨道组合可产生 n 个分子轨道，在一般情况下，成键轨道与反键轨道各占半数，如果 π 电子数 $m=2n$，则成键与反键轨道都占满，考虑反键效应略强于成键效应，不能有效成键。这一条件保证了成键电子数大于反键电子数。

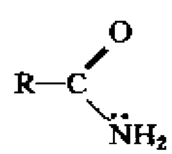
由 n 个原子提供 n 个 p 轨道和 m 个 p 电子，所形成的离域键可记作 Π_n^m。按 n 和 m 的大小关系，可将离域 π 键分成三种类型。

(1) 正常离域 π 键 $m=n$，即 p 轨道与 p 电子数目相等。大多数有机共轭分子的离域键均属此类。如丁二烯（C_4H_6）含有 Π_4^4，苯（C_6H_6）含有 Π_6^6，丁烯醛（$CH_2=CH—CH=O$）含有 Π_4^4，丁二炔（$CH≡C—C≡CH$）含有两个 Π_4^4，无机共轭分子二氧化氮（NO_2）含有正常离域 π 键 Π_3^3，或表示为



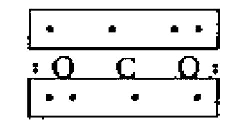
（注意此分子是折线型）。石墨是碳的大分子，碳原子按正六角形排列于无限伸延的平面上，每个碳原子实行 sp^2 杂化轨道的结合形式，余下的单占据的 $2p_z$ 轨道互相作用形成离域 π 键 Π_n^n（$n=m=\infty$），由此可以满意地解释石墨的许多物理化学性质。

(2) 多电子离域 π 键 $m>n$，即 p 轨道数少于 p 电子数。双键邻接带有弧对电子的 O、N、Cl、S 等原子，常形成这种离域 π 键。例如，酰胺是平面形分子，



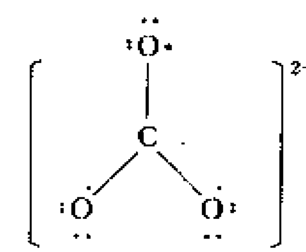
碳原子用 sp^2 杂化轨道成平面三角形的分子骨架，N 上的弧对 p 电子和羰基 π 键共轭，生成 Π_3^4。

有些无机物分子也含有多电子离域 π 键。例如二氧化碳分子，若碳原子以 sp_x 杂化轨道参与成键，故分子的几何构型为直线。碳原子剩下两个互相垂直的 p_y、p_z 轨道，每个 p_y、p_z 轨道上还各有 1 个电子；两个氧原子也各剩两个互相垂直的 p_y、p_z 轨道，若其中 1 个氧原子的 p_y 轨道有 1 个电子，此原子的另 1 个 p_z 轨道上就有 2 个电子；而另 1 个氧原子的 p_y 轨道则有 2 个电子，而 p_z 轨道就有 1 个电子。这样，一个利用 p_y 轨道形成 Π_{y3}^4，另一个利用 p_z 轨道形成 Π_{z3}^4，形成 2 个 Π_3^4，其结构式表示为：

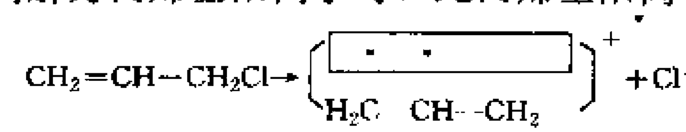


这只有直线分子才有可能。

碳酸根 CO_3^{2-} 离子，碳原子以 sp^2 杂化轨道参与成键，4 个原子共面，各原子均有垂直于分子平面的 p_z 轨道，因此可以形成 4 个电子的离域 π 键，再加上离子的 2 个电子，即形成 Π_4^6 键；NO_2、SO_3、BF_3、BCl_3 分子中均含有类似的离域 π 键。



(3) 缺电子离域 π 键 $m<n$。π 电子数少于 p 轨道数。例如当氯丙烯离解为丙烯基阳离子时，此丙烯基阳离子就含有 Π_3^2。



氯丙烯中与氯结合的碳原子为 sp^3 杂化，离解为丙烯基阳离子后，该碳原子改为 sp^2 杂化，有空的 p_z 轨道参与离域 π 键，而形成 Π_3^2。又如三苯甲基阳离子含有 Π_{19}^{18}，也比较稳定。

3. 离域效应

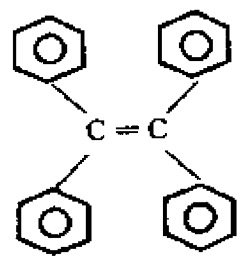
生成离域 π 键，引起分子物理化学性质的改变（和定域键经典

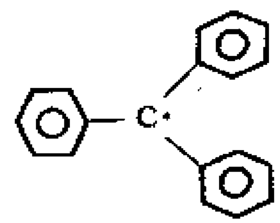
结构式预言的性质相比），常称为离域效应或共轭效应，离域效应是化学中的基本效应。

（1） 稳定性

大 π 键的形成使体系能量降低，稳定性增加。如四苯乙烯为 Π_{26}^{26}，很稳定，使碳碳双键（C=C）很难起加成反应。已知在一般情况下自由基很不稳定，而三苯甲基自由基由于形成 Π_{19}^{19}，比较稳定。还有丙烯醛 $H_2C=CH-CH=O$ 形成 Π_4^4，使它的稳定性提高。

（2） 化合物的颜色





离域 π 键的形成，增大 π 电子的活动范围使体系能量降低，能级间隔变小，电子吸收光谱的吸收峰的波长由紫外光区移至可见光区，因而物质带有颜色。有颜色的有机化合物大多数是有较大的离域 π 键体系。尤其是有杂原子（O、N、S 等）参与共轭时颜色更深，一般染料都是含有杂原子的共轭体系。

（3） 化学反应活性

离域 π 键的形成对体系化学性质有一定的影响，化学上常称为共轭效应。例如对酸碱性、反应活泼性的影响。

（i）酸碱性的影响　酰胺 $R-C(=O)-NH_2$ 由于生成 Π_3^4，氮上的孤对电子离域化，使酰胺中氮原子的碱性降低，因为形成大 π 键，使羰基双键成分减少，酰胺的羰基活性比普通醛酮的羰基活性低，C—N 键上增加了双键成分，键长比正常 C—N 单键短。

羧酸 $R-C(=O)-OH$ 由于形成 Π_3^4，使羟基（OH）氧原子上的孤对电子往碳原子上迁移，降低了电子的几率密度，削弱了 O—H 键，H^+

易于电离；同时生成的羧酸根 $R-C(=O)-O^-$ 因形成 Π_3^4 比较稳定，所以羧酸的酸性比相应的醇强。

苯酚的酸性可用同羧酸的酸性类似来解释：由于羟基氧原子上的孤对电子与苯环的 π 电子形成 Π_7^8，降低了氧原子上电子的几率密度，有利于 H^+ 电离出去；又由于苯氧负离子 $C_6H_5-O^-$ 形成 Π_7^8 比较稳定，所以苯酚具有酸性。

（ii）化学反应活性　离域 π 键的存在对分子的化学活性有一定的影响。例如氯乙烯（$CH_2=CHCl$），由于形成 Π_3^4，氯原子的孤对电子参与大 π 键的形成，使 C—Cl 键缩短，氯原子活泼性下降，不如氯乙烷中氯原子活泼。而氯丙烯（$CH_2=CH-CH_2Cl$），则容易电离成 Cl^- 和 $[CH_2=CH-CH_2]^+$，因为后者形成 Π_3^2 比较稳定。

4. 超共轭效应

超共轭效应是由 π 轨道与相邻原子或基团 σ 轨道相互重叠而形成的离域轨道，即由 π 键与 σ 键形成的共轭体系称为超共轭体系，这种离域作用称为超共轭效应，或叫 σ、π 共轭效应。例如丙烯主要是由于超共轭效应，使碳原子 2 带正电性，碳原子 3 带负电性，因此发生亲电加成时，氯原子加到碳原子 2 上，而氢原子加到碳原子 3 上。

$$\underset{1}{H_3C}-\underset{2}{\overset{+\delta}{CH}}=\underset{3}{\overset{-\delta}{CH_2}}+HCl \longrightarrow H_3C-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH_2}}$$

*六、分子轨道对称守恒原理

以上介绍的是分子轨道理论及其应用，主要讨论了分子的静态结构及其性质，实际上化学反应是一个动态过程。由于化学反应的复杂性，目前应用量子化学方法研究一般化学反应还有相当的困难。不过对某些基元反应的动态过程已进行一些实验研究，并取得一定成果。其中比较突出的是前线分子轨道理论和分子轨道对称守恒原

理。这些理论认为分子轨道的对称性控制反应的全过程，并决定反应进行的条件及产物构型。

1. 前线分子轨道理论

日本的理论化学家福井谦（K. Fukui）约在1952年提出前线分子轨道理论。所谓前线轨道指的是分子最高占据轨道（HOMO）和最低空轨道（LUMO）。

分子的各分子轨道按轨道能量由低到高排列，电子占据了能量较低的一部分轨道，在已被电子占据的分子轨道中，能量最高的分子轨道称为最高占据轨道；在未被电子占据空的分子轨道中，能量最低的分子轨道称为最低空轨道。显然最低空轨道的能量也高于最高占据轨道的能量。前线分子轨道理论的要点如下：

(i) 进行化学反应时起决定作用的轨道是一个分子的 HOMO 和另一个分子的 LUMO。

(ii) 前线轨道之间发生作用时，一个分子的 HOMO 与另一个分子的 LUMO 必须对称性一致，即按轨道正与正、负与负同号重叠，以致使两个轨道产生净的有效重叠。

(iii) HOMO 与 LUMO 的能量必须接近（约 6eV）。

(iv) 电子密度从一个分子的 HOMO 转移到另一个分子的 LUMO，转移的结果必须与反应过程中旧键断裂、新键生成相适应。

服从上述4点的反应称为对称允许的反应。反之称为对称禁阻的反应。一个对称允许反应通常对应低活化能，对称禁阻的反应则需要高活化能。

现在来讨论几个对称禁阻的反应。

例 3.3 氘和氢的同位素交换反应

$$H_2+D_2 \rightarrow 2HD$$

H_2 与 D_2 的电子组态为 $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^0$，两者的 HOMO 都是 σ_{1s}，LUMO 都是 σ_{1s}^*。

从图 3.19 可以看出，正重叠与负重叠正好抵消，以致净重叠为零。因此，这个反应是对称禁阻的；不服从要点（ii）。

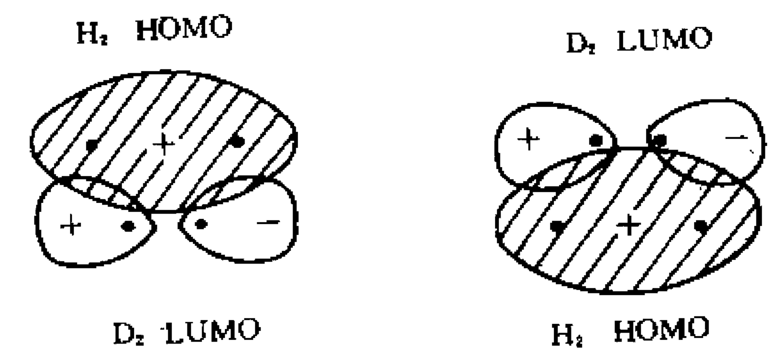


图 3.19 H_2 与 D_2 前线轨道相互作用

例 3.4 氢和氟的反应

$$H_2+F_2 \rightarrow 2HF$$

如例 3.3 所示，H_2 的 HOMO 为 σ_{1s}，LUMO 为 σ_{1s}^*。

F_2 〔KK $(\sigma_{2s})^2$ $(\sigma_{2s}^*)^2$ $(\sigma_{2px})^2$ $(\pi_{2py})^2$ $(\pi_{2pz})^2$ $(\pi_{2py}^*)^2$ $(\pi_{2pz}^*)^2$ $(\sigma_{2px}^*)^0$〕

HOMO 为 π_{2p}^*，LUMD 为 σ_{2px}^*。

考虑电子密度的转移有两种可能：HOMO（H_2）→LUMO（F_2）见图 3.20（a）；HOMO（F_2）→LUMO（H_2），见图 3.20（b）。考虑前一种可能，电子密度从氢向氟转移，从图 3.20 看出，“＋”与“－”重叠相抵，所以净重叠为零，不服从要点（ii），这种转移是对称禁阻的。考虑后一种可能，电子密度从氟向氢转移，对

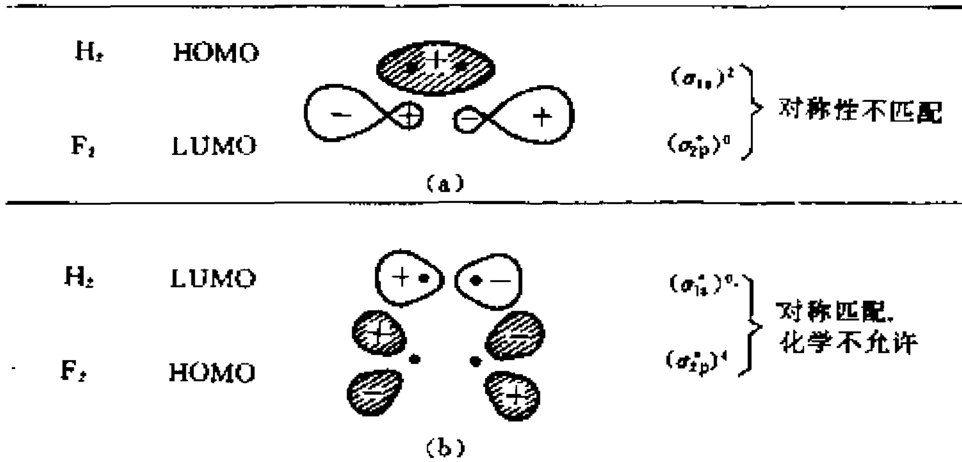


图 3.20 H_2 和 F_2 前线轨道相互作用

称性一致，产生一个净的有效重叠，服从要点（i）、（ii）和（iii）；但

电子从 $(\pi_{2p}^{*})^2$ 移走，不但不削弱旧键，反而加强了氟的成键，不服从要点（iv）。这种转移也是对称禁阻的。所以 $H_2+F_2 \rightarrow 2HF$ 是对称禁阻的，但如果反应按下述离解历程，则反应是可以进行的。

$$F_2 \rightarrow 2F$$
$$F+H_2 \rightarrow HF+H$$
$$\underline{H+F \rightarrow HF}$$
$$H_2+F_2 \rightarrow 2HF$$

因为氟原子的电子组态为 $(1s)^2\ (2s)^2\ (2p)^5$，$2p$ 轨道电子可以排列为 $(2p_x)^1\ (2p_y)^2\ (2p_z)^2$，$2p_x$ 只有一个电子，它既是 HOMO，又是 LUMO，电子密度从 H_2 的 HOMO (σ_{1s}) 向电负性大的氟原子的 $2p_x$ 轨道转移，化学上是允许的（见图 3. 21），因而反应能够发生，但是需要一个高的活化能，使氟分子先离解成氟原子。

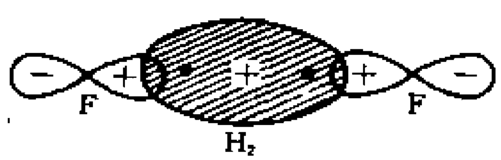


图 3.21　H_2 和 2F 前线轨道相互作用

例 3.5　乙烯加氢及镍的催化作用

$$C_2H_4+H_2 \rightarrow CH_3-CH_3$$

乙烯的 HOMO 为 π 成键分子轨道，LUMO 为 π^* 反键分子轨道。氢分子的 HOMO 与 LUMO 如例 3.3 所示，仍然有两种可能的电子密度转移方向。从图 3. 22 中看出，(a)、(b) 两种方式对称性都不一致，净的成键效果为零，是对称禁阻的。

如果使用过渡金属镍催化，镍的最外层电子排布为 $3d^84s^2$，镍原子有多个 d 轨道及电子。由于 d 轨道在空间有几种取向，可提供多种对称性，使原来对称性不匹配的反应，在满足新的对称性匹配的条件下能够进行。如 d_{xz} 与氢分子的 σ_{1s}^{*} 对称匹配，见图 3. 23，镍的

d 电子密度可转移到氢分子的 σ_{1s}^{*}，从而使氢键削弱而离解成 2 个氢原子，生成 Ni—H 键过渡态，这样金属氢化物过渡态成为 HOMO，而乙烯的 π_{2p}^{*} 则为 LUMO，两者重叠对称性匹配，电子自过渡态又转移到 π_{2p}^{*} 上，使乙烯 π 键削弱，使氢原子加成到乙烯分子上，因而加成反应得以顺利进行。催化剂镍的作用是变禁阻为允许。镍上的电子则可由对称性匹配的氢分子的 σ_{1s} 电子转移到镍空 d 轨道 $(d_{x^2-y^2})$ 上，从而使其得到补充，完成了电子的循环，因此镍起到了电子"交换站"的作用，有人称其为反应"开关"。

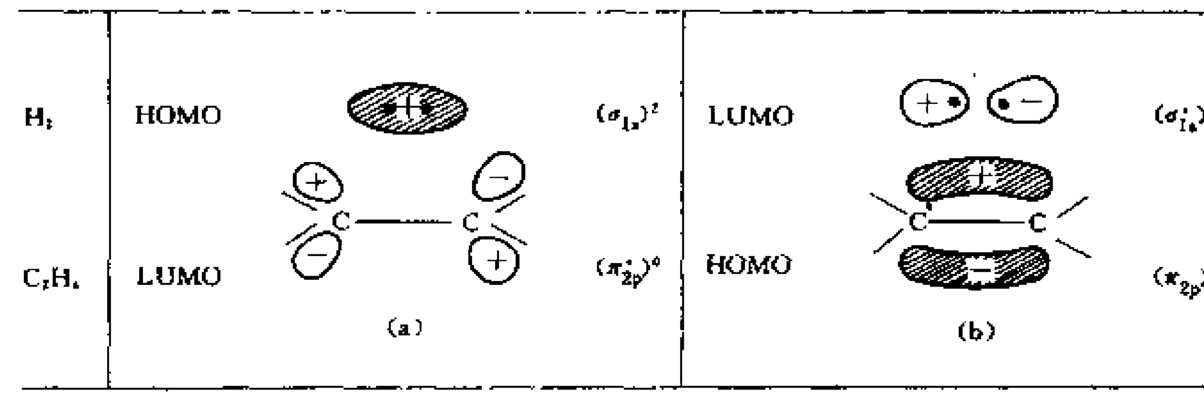


图 3.22　C_2H_4 和 H_2 前线轨道相互作用

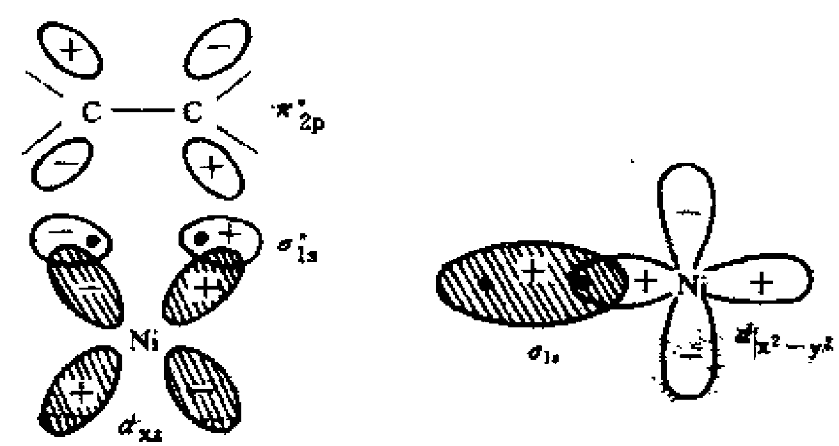


图 3.23　镍作催化剂时对称匹配

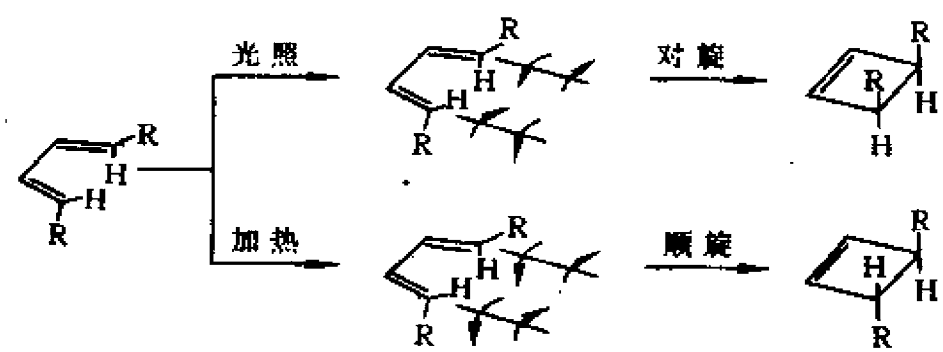
2. 分子轨道对称守恒原理

分子轨道对称守恒原理是在总结大量有机化学反应规律基础上，由美国有机化学家伍德沃德（Woodword）和量子化学家霍夫曼

(Hofmann)于1965年提出来的。这个原理认为分子轨道的对称性控制了基元反应的全过程，要求反应物与产物以及反应过程的分子轨道对称性保持一致。它考察的是反应物与产物的全部分子轨道，由分子轨道能量相关图来推断反应进行的方式和条件。最初这个理论主要是研究电环合反应，目前已被广泛应用到无机化学、有机化学、催化等各个领域。这里只结合丁二烯的电环合反应作初步介绍。

（1）取代丁二烯环合生成取代环丁烯的反应

取代丁二烯所有碳原子以及与双键碳原子相连接的氢原子都在同一平面上。加热进行反应时得到反式取代环丁烯，这相当于分子两端的甲基沿键轴向同一方向旋转90°，所以称为顺旋。光照进行反应时则得到顺式取代环丁烯，这相当于分子两端的碳原子沿键轴向相反方向旋转90°，所以称为对旋。在加热和光照两种不同条件下，得到两种不同的立体异构体产物。



（2）分子轨道对称守恒原理分析

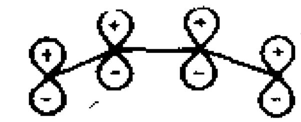
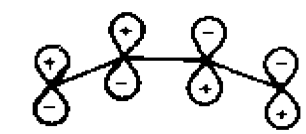
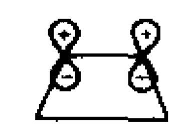
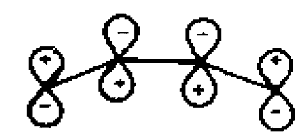
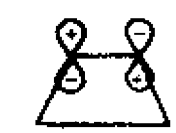
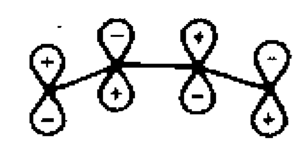
该原理认为反应物和产物的分子轨道对称性相同时，即反应前后和反应过程中分子轨道对称性保持不变，反应容易进行，称为对称允许的反应；不相同时反应难以进行，称为对称禁阻的反应。它考虑的是反应物与产物的全部分子轨道，不只是前线轨道。

首先必须分析反应物、产物分子轨道的对称性，然后找出在反应前后和过程中都起作用的对称元素，即对称性不改变的对称元素。

从丁二烯分子结构可以看出，它主要有两种对称元素，一个是垂直分子平面且平分整个分子的对称面 m；另一个是对称面 m 与分

子平面 m' 的交线即二重旋转轴 C_2（绕此轴旋转180°可复原）。以此二对称元素将丁二烯和电环合产物环丁烯分子轨道分类（对称以 S 表示，反对称以 A 表示），分类结果见表3.4。

表3.4 丁二烯和环丁烯分子轨道分类

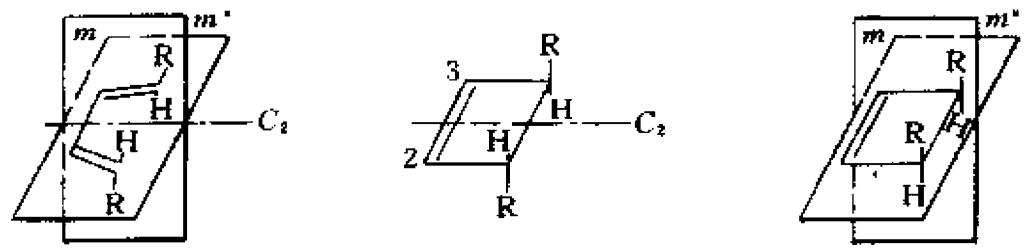
	丁二烯	m	C_2		环丁烯	m	C_2
ψ_1		S	A	σ		S	S
ψ_2		A	S	π		S	A
ψ_3		S	A	π^*		A	S
ψ_4		A	S	σ^*		A	A

丁二烯电环合成环丁烯时，两端的 p_z 轨道转90°后相互重叠生成 σ 键，得以关环。2、3号碳原子的 p_z 轨道还可以形成 π 或 π^*，因此在产物环丁烯中有 σ、π、π^*、σ^* 分子轨道。

（3）有效对称元素

丁二烯按某一方式（顺旋或对旋）关环时某一对称元素应始终保持有效。丁二烯顺旋关环时，只有二重旋转轴 C_2 始终保持有效，而此时对称面 m 已不再是对称元素了。丁二烯对旋关环时，只有对称面 m 始终保持有效，而二重旋转轴 C_2 此时已不再是对称元素了，见

图 3.24。因此在讨论对旋关环时应以对称面 m 来分类，而讨论顺旋关环时，应以二重旋转轴 C_2 来分类，并分别以这种对称元素来考察反应物和产物分子轨道间的联系。



取代丁二烯　　取代环丁烯（顺旋产物）　　取代环丁烯（对旋产物）

图 3.24　取代丁二烯与取代环丁烯分子的对称元素

(4) 轨道能量相关图

确定某一反应方式的有效对称元素后，即绘出轨道能量相关图。其步骤为：(i) 把反应物和产物的分子轨道按能量高低顺序排列在两边；(ii) 由于反应物转化为产物过程中分子轨道对称性应维持不变，因此把反应物和产物对称性相同（$S—S$，$A—A$）、能量相近的分子轨道用关联线连结；(iii) 对称性相同的关联线（如两条 SS 线或 AA 线）不能相交。这样就得到分子轨道能量相关图，见图 3.25。由图 3.25 (a) 可看出，由丁二烯 ψ_1、ψ_2 两个成键分子轨道正好转化为环丁烯 σ、π 两个成键分子轨道，对应的活化能较低，故在加热条件下即可进行顺旋关环。由图 3.25 (b) 可看出，丁二烯的一个成键轨道 ψ_2 将转化为环丁烯的 π^* 反键轨道，对应的活化能较高，若丁二烯仅仅加热维持基态，反应不能顺利进行。但在光照条件下，丁二烯将有电子从 ψ_2 激发到 ψ_3，而 ψ_3 和环丁烯的 π 成键轨道是相关联的，因此可顺利发生对旋关环。这个结论与前线轨道理论分析结果是一致的。应用分子轨道对称守恒原理，还可对其它基元反应进行分析。我国量子化学家唐敖庆、江元生等人在 70 年代中期提出的分子轨道能级转化图理论，比其它理论更能反映反应的全过程，它不仅能判断反应进行的方向，还能算出反应的活化能，得出半定量的结果。对分子轨道对称守恒原理的发展作出了积极的贡献。

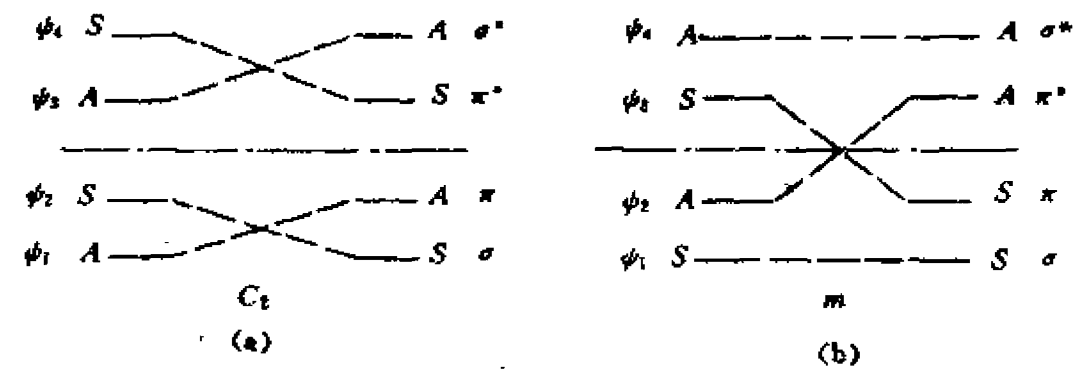


图 3.25　丁二烯顺旋和对旋转化为环丁烯的分子轨道能量相关图

七、基本例题解

(1) 实验测定下列物质的离解能为

$$N_2^+、N_2;\qquad O_2^+,\ O_2$$

$$De/e.v\quad 8.86\quad 9.90;\qquad 6.77\quad 5.21$$

请判断 N_2^+ 与 N_2；O_2^+ 与 O_2 哪一个不稳定，用 MO 理论分析其原因。

解：在 N_2^+ 与 N_2 中 N_2^+ 不稳定，因为 $N_2 \rightarrow N_2^+ + e$ 从成键轨道 $3\sigma_g$ 失去一个电子。

在 O_2^+ 与 O_2 中 O_2 不稳定，因为 $O_2 \rightarrow O_2^+ + e$ 从反键轨道 π_{2p}^* 中失去一个电子，增加了分子的稳定性。

(2) 分子轨道 ψ_1 由式 (3-20) 给出，求在氢分子中的一个原子核上，在两核中央，发现电子的几率。

解：

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2\ (1+S)}}\ (\psi_a + \psi_b)$$

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\ (\frac{1}{a_0})^3 e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$\psi_1^2 = \frac{1}{2\ (1+S)}\ (\psi_a^2 + 2\psi_a\psi_b + \psi_b^2)$$

在 a 原子核上 $r_a = 0$　　$r_b = 74\text{pm}$

$$\psi_1^2 \propto\ (1 + 2e^{-74/52.9} + e^{-2\times 74/52.9})$$

$$=(1+0.495+0.061)=1.556$$

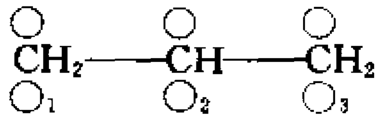
在两核中央 $\frac{r}{2}=\frac{74}{2}=37\text{pm} \qquad r_a=r_b=37\text{cm}$

$$\psi_1^2 \propto (e^{-2\times 37/52.9}+2e^{-74/52.9}+e^{-2\times 37/52.9})$$

$$=4e^{-74/52.9}=4\times(0.248)=0.992$$

(3) 用 HMO 法处理烯丙基 ($CH_2=CH_2-CH_2$)，求其分子轨道与能量，并写出烯丙基正离子、烯丙基负离子的电子排布。

解：

烯丙基 

$\psi=C_1\psi_1+C_2\psi_2+C_3\psi_3$

利用线性变分法

$$E=\frac{\int (C_1\psi_1+C_2\psi_2+C_3\psi_3)\ \hat{H}\ (C_1\psi_1+C_2\psi_2+C_3\psi_3)\ d\tau}{\int (C_1\psi_1+C_2\psi_2+C_3\psi_3)^2 d\tau}$$

再根据 HMO 近似，得久期方程式：

$$\begin{aligned} C_1(\alpha-E)+C_2\beta+0&=0 \\ C_1\beta+C_2(\alpha-E)+C_3\beta&=0 \\ 0+C_2\beta+C_3(\alpha-E)&=0 \end{aligned} \qquad (1)$$

久期行列式为：

$$\begin{vmatrix} (\alpha-E) & \beta & 0 \\ \beta & (\alpha-E) & \beta \\ 0 & \beta & (\alpha-E) \end{vmatrix}=0$$

用 β 除行列式各项，并设

$$x=\frac{\alpha-E}{\beta} \qquad (2)$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix}=0$$

将行列式展开，求解得到：$x^3-2x=0$

解得　$x_1=0$，$x_{2,3}=\pm\sqrt{2}$，代入式 (2)，得

$E_1=\alpha+\sqrt{2}\beta$，$E_2=\alpha$，$E_3=\alpha-\sqrt{2}\beta$

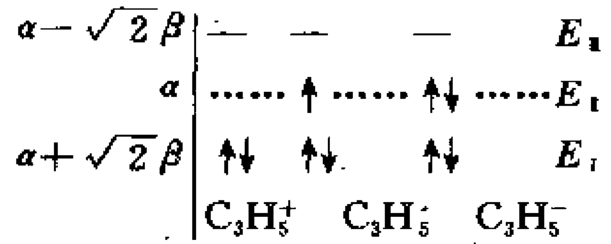
分别代入久期方程 (1)，解得分子波函数为：

$$\psi_1=\frac{1}{2}\phi_1+\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2+\frac{1}{2}\phi_3$$

$$\psi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1-\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3$$

$$\psi_3=\frac{1}{2}\phi_1-\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2+\frac{1}{2}\phi_3$$

电子排布为：



(4) 设丁二烯电离一个 π 电子变为丁二烯正离子，求此离子各碳原子的 π 电子电荷密度、π 键级、总键级。

解：丁二烯被电离成一价正离子 $CH_2=CH—CH—CH_2^+$，ψ_1 有两个电子，ψ_2 只有一个电子，因此 π 电子电荷密度：

$$\rho_1=2\times(0.372)^2+1\times(0.602)^2=0.639$$

$$\rho_2=2\times(0.602)^2+1\times(0.372)^2=0.863$$

$$\rho_3=2\times(0.602)^2+1\times(-0.372)^2=0.863$$

$$\rho_4=2\times(0.372)^2+1\times(-0.602)^2=0.639$$

π 键键级：

$$p_{1,2}=2\times0.372\times0.602+1\times(0.602\times0.372)=0.672$$

$$p_{2,3}=2\times0.602\times0.602+1\times0.372\times(-0.372)=0.586$$

$$p_{3,4}=2\times0.602\times0.372+1\times(-0.372)\times(-0.602)=0.672$$

总键级为：

$$P_{1,2}=1+0.639=1.639$$

$$P_{2,3}=1+0.863=1.863$$

$$P_{3,4}=1+0.639=1.639$$

(5) 根据前线轨道理论，分析氢-碘反应的历程。

解：若氢-碘反应按双分子反应历程：

$$H_2\ (g)\ +I_2\ (g)\ \rightarrow 2HI\ (g)$$

H_2 与 I_2 的分子组态：

H_2 $(\sigma_{1s})^2$ $(\sigma_{1s}^*)^0$ σ_{1s}为 HOMO σ_{1s}^*为 LUMO。

I_2（与 F_2 相似价轨道为 $(\sigma_{5p_x})^2$ $(\pi_{5p_{xy}})^2$ $(\pi_{5p_{xz}})^2$ $(\pi_{5p_{xy}}^*)^2$ $(\pi_{5p_{xz}}^*)^2$ $(\sigma_{5p_x}^*)^0$，$(\pi_{5p_x}^*)$ 为 HOMO，$(\sigma_{5p_x}^*)$ 为 LUMO。

电子从氢分子流向碘分子，电负性合理，但对称性不匹配（见图 3.26)，反应不能顺利进行。反之，若电子从碘分子流向氢分子，虽然对称性匹配，但电子从电负性大的碘分子移向电负性小的氢分子，化学上不允许，而且电子从碘分子的 $(\pi_{5p_x}^*)$ 移走不但不削弱旧键，反而加强了碘分子的成键，因而反应也不能顺利进行。

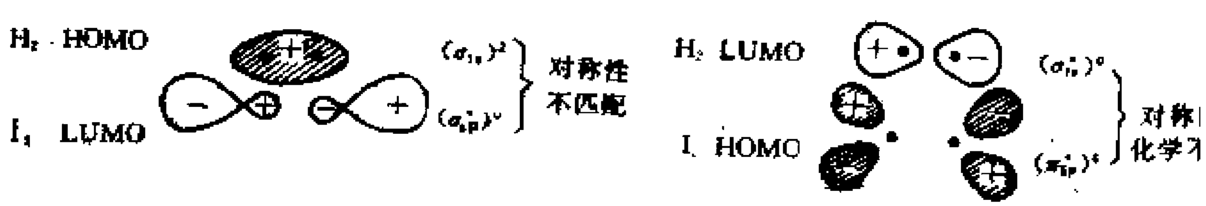


图 3.26 H_2 和 I_2 前线轨道相互作用

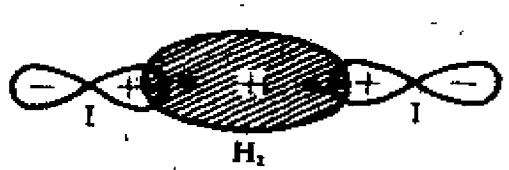


图 3.27 H_2 和 2I 前线轨道相互作用

若按 $I_2=2I$，由 $H_2+2I=2HI$ 反应，碘原子的原子轨道 $(5p_x)^1$ $(5p_y)^2$ $(5p_z)^2$，$5p_x$ 只填充一个电子，它既是 HOMO，又是 LUMO。氢分子的 HOMO (σ_{1s}) 的电子移向电负大的碘的 $5p_x$，对称性匹配，化学允许（见图 3.27)，因而可顺利发生反应。但由于要将 I_2 分解为 2I，需要较高的活化能。

习　　题

3.1 将下列各问不正确的在题号前用“×”标出

(1) 在 H_2^+ 基态中，在原子核上出现电子的几率最大。

(2) 在同核双原子分子中，两个 $2p$AO 线性组合只产生 πMO。

(3) 在同核双原子分子中，所有中心反对称的分子轨道（uMO）都是反键的。

(4) H_2^+ 基态的自旋量子数为零。

(5) H_2 基态的自旋量子数为零。

3.2 写出 He_2 基态电子与第一激发态的 MO

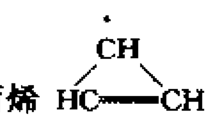
3.3 写出下列物质基态分子的电子组态：H_2，Be_2，C_2，N_2，NO，CN，这些物质中哪些是顺磁性的？

3.4 指出下列分子：N_2，O_2，NO，CO，CN^-，N_2 和 F_2，哪些比它们的(1) 正离子 $(AB)^+$不稳定；(2) 比它们负离子不稳定。

3.5 根据极值条件 $\frac{\partial\varepsilon}{\partial C_1}=0$，$\frac{\partial\varepsilon}{\partial C_2}=0$ 以及

$$\varepsilon(C_1C_2)=\frac{C_1^2H_{11}+2C_1C_2H_{12}+C_2^2H_{22}}{C_1^2S_{11}+2C_1C_2S_{12}+C_2^2S_{22}}$$

导出式（3-10)。

3.6 用 HMO 处理环丙烯  ，写出久期行列式，并解出能量与电子排布。

3.7 设丁二烯分子处于第一激发态，试根据 π 电子轨道式（3-32)，计算各对碳原子的键级及各碳原子的电荷密度。

3.8 氢分子可能具有如下构型的激发态，请指出哪一状态能量最高，哪一状态能量最低，说明其理由。

(1) ⇅ $\sigma_g\sigma_u$　　(2) ↑↑ $\sigma_g\sigma_u$　　(3) ○⇅ $\sigma_g\sigma_u$

3.9 请用 MO 理论解释 Cl_2^+ 比 Cl_2 稳定的原因。

3.10 用异核双原子分子的 MO 理论解释一氧化硫(SO)分子的电子组态，关于它的基态，预计有几个未配对电子。

3.11 CH_2ClCH_2Cl 和 $CHCl=CHCl$ 是否都有顺反异构体？为什么？

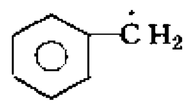
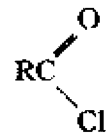
3.12 试比较 CH_3CH_2Cl，$CH_2=CHCl$，$CH_2=CH-CH_2Cl$ 等氯化物

中氯活泼性并说明理由。

3. 13　试比较 ROH，C_6H_5OH，RCOOH 的酸性并说明原因。

3. 14　下列分子有无大 π 键，如有请按符号 Π_n^m 写出。

$CH\equiv C-CH_2-CH_3$，  $CH=CH_2$，$CH_2=CH-CH_2-C=CH_2$

$CH_2=C=O$，C_6H_5Cl，  

NO_2^-　BF_3

3. 15　乙烯与乙烷，哪个分子具有较高电离能，为什么？

3.16　己烯衍生物光照与加热各发生何种方式电环合反应，并用前线轨道理论分析其原因。

第四章　价 键 理 论

量子力学基本原理建立不久，于 1927 年海特勒（Heitler）和伦敦（London）就开始应用它来处理氢分子结构。这在化学史上是第一次应用量子力学方法处理分子问题。后来经斯来脱和鲍林加以发展，在 1931 年提出了杂化理论，这样就完整建立了价键理论（简写成 VB 理论）。VB 理论的基本观点是，认为共价键是价电子两两配对定位于原子之间形成的。这与传统的价键概念一致，并很快被化学家们所接受，在一个时期获得了较快的发展。VB 理论是较早建立的共价键理论。

但是，由于 VB 理论计算方法比 MO 理论困难得多，以及对有些实验的解释不如 MO 理论清楚，因此在化学键理论中的地位，逐渐被后来发展起来的 MO 理论超过，但是 VB 理论的一些概念为化学键提供了一个简单的定性图象，至今仍被广泛地使用着。近年来由于电子计算机的发展为 VB 理论的复杂计算提供了方便，故 VB 理论仍在继续发展。

海特勒-伦敦处理氢分子的结果

1. 处理结果

如果设分子轨道理论是从处理氢分子离子（H_2^+）开始的，则价键理论是从海特勒-伦敦处理氢分子（H_2）开始的。

氢分子的坐标如图 4.1 所示，采用波恩-奥根海默近似，其势能 V 为：

$$V=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{1}{r_{a,1}}-\frac{1}{r_{a,2}}-\frac{1}{r_{b,1}}-\frac{1}{r_{b,2}}+\frac{1}{r_{1,2}}+\frac{1}{R}\right) \qquad (4\text{-}1)$$

哈密顿算符为：

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2me}\left(\nabla_1^2+\nabla_2^2\right)+V \qquad (4\text{-}2)$$

薛定谔方程为：

$$\hat{H}\psi=E\psi \tag{4-3}$$

$$\psi=\psi\ (x_1,\ y_1,\ z_1;\ x_2,\ y_2,\ z_2) \tag{4-4}$$

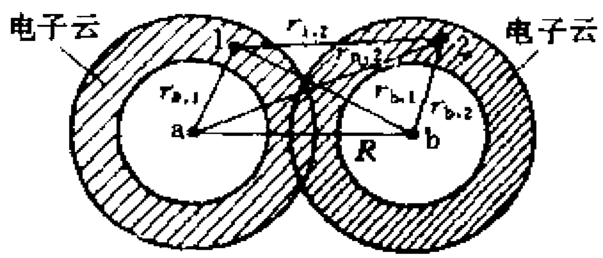


图 4.1　氢分子的坐标

从式（4-1）看出，对于氢分子，尽管只有两个电子，它的势能表达式已经够复杂了，严格求解很困难，今采用变分法近似求解。

海特勒-伦敦的模型是从两个氢原子着手，认为氢分子是由两个相距较远而互相接近的氢原子形成的，由分析和计算它们之间的相互作用来研究氢分子形成的原因。当两个氢原子相距较远时，R 很大，忽略电子对较远核以及两核之间的作用，电子 1 在 a 核附近运动，电子 2 在 b 核附近运动，这样就象两个孤立的氢原子，而两个孤立氢原子组成体系的总态函数等于孤立体系态函数之积：

$$\psi_1(1,\ 2)=\psi_a(1)\,\psi_b(2) \tag{4-5}$$

对于相距无限远体系，这样描述是准确的，当两个氢原子处于同一氢分子中，电子 2 又可能处于核 a 附近，电子 1 处于核 b 附近，因此，同样有

$$\psi_2(1,\ 2)=\psi_a(2)\,\psi_b(1) \tag{4-6}$$

以上分析是把电子当成可区分的，实际上由于电子等同性是不可区分的，所以这两种情况在氢分子中都存在。根据假设 4，态的叠加原理，ψ_1 与 ψ_2 的线性组合所得的态函数也可能是这个体系的态函数。

$$\psi(1,\ 2)=C_1\psi_1+C_2\psi_2 \tag{4-7}$$

$$=C_1\psi_a(1)\,\psi_b(2)+C_2\psi_a(2)\,\psi_b(1)$$

海特勒-伦敦采用 $\psi(1,\ 2)$ 作为氢分子的近似态函数。

式（4-7）中 $\psi_a\psi_b$ 表示核 a 的原子轨道与核 b 的原子轨道之积，它包含两个电子，因此式（4-7）表示的近似态函数 ψ 是一个双电子态函数。这个近似态函数建立的过程，就表现出电子配对的特点，所以海特勒-伦敦处理氢分子结构一开始就把注意力集中到电子对上。

用类似氢分子离子的求解方法，得到氢分子体系的近似能量 E_{I} 和 E_{II} 以及氢分子波函数 ψ_{I} 和 ψ_{II}。

$$E_{\mathrm{I}}=\frac{H_{1,1}+H_{1,2}}{1+S_{1,2}} \tag{4-8}$$

$$E_{\mathrm{II}}=\frac{H_{1,1}-H_{1,2}}{1-S_{1,2}} \tag{4-9}$$

$$\psi_{\mathrm{I}}=\frac{1}{\sqrt{2+2S_{1,2}}}\ [\psi_a(1)\,\psi_b(2)-\psi_a(2)\,\psi_b(1)] \tag{4-10}$$

$$\psi_{\mathrm{II}}=\frac{1}{\sqrt{2-2S_{1,2}}}\ [\psi_a(1)\,\psi_b(2)-\psi_a(2)\,\psi_b(1)] \tag{4-11}$$

式中

$$S_{1,2}=\int\psi_1\psi_2\mathrm{d}\tau \tag{4-12}$$

$$H_{1,1}=\int\psi_1\hat{H}\psi_1\mathrm{d}\tau \tag{4-13}$$

$$H_{1,2}=\int\psi_1\hat{H}\psi_2\mathrm{d}\tau \tag{4-14}$$

这些积分项除 $S_{1,2}$ 称为重叠积分外，由于近似函数取法的不同，$H_{1,1}$ 与 $H_{1,2}$ 同用变分法解氢分子离子对应项的物理意义并不相同。

由于 E_{I} 比两个无相互作用的氢原子的能量（$2E_{\mathrm{H}}$）要低，所以相应的波函数 ψ_{I} 称为氢分子基态函数，E_{II} 比 $2E_{\mathrm{H}}$ 要高，所以 ψ_{II} 称为氢分子激发态函数。已知氢分子含有两个电子，所以 ψ_{I} 和 ψ_{II} 是双电子函数。

用海特勒-伦敦处理氢分子，得到平衡核间距为 87pm，$E_{\mathrm{I}}=3.14\mathrm{eV}$，同实验值 74.12pm，4.747eV 基本相符合。海特勒-伦敦首次从理论上解释了氢分子稳定的原因，初步阐明了共价键的本质。

2. 氢分子的完全态函数

式（4-10）、（4-11）分别是氢分子双电子的轨道态函数，没有涉

及电子的自旋运动，而氢分子的完全态函数应该包含有电子的自旋部分。对于每个电子的自旋有α、β两种自旋态函数，因此对于氢分子两个电子自旋运动状态有如表 4.1 所示的几种情况。

表 4.1 氢分子两电子自旋运动状态

项　目	波函数 η	自旋方式	自旋量子数	交换电子的对称性
①	$\alpha(1)\alpha(2)$	平行	1	对称
②	$\beta(1)\beta(2)$	平行	1	对称
③	$\alpha(1)\beta(2)$			非对称
④	$\beta(1)\alpha(2)$			非对称
⑤	$\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)$	平行	1	对称
⑥	$\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)$	反平行	0	反对称

由于电子等同性，任何描述电子运动状态的态函数，或是对称的（两电子坐标互换，态函数不变）；或是反对称的（两电子坐标交换后，态函数只改变一个符号），但不能是非对称的。由于③、④是非对称的，不能用来描述电子状态。但是它们的组合⑤，⑥却是合理的自旋状态。⑤是对称的，⑥是反对称的。这样氢分子电子自旋态函数中①，②，⑤，⑥都是合理的。

根据保里原理，包含两个或两个以上电子体系，其完全态函数在交换任意两个电子坐标后，必须是反对称的。由式（4-10）与（4-11）看出，交换电子空间坐标后，轨道态函数ψ_{I}是对称的，ψ_{II}是反对称的，因此，为了构成氢分子的完全态函数ψ_{I}引入的自旋态函数必须是反对称的，只有⑥一种；ψ_{II}引入的自旋态函数必须是对称的，有①，②，⑤三种。这样将轨道态函数与自旋态函数结合起来，则会得到四种完全态函数：

$$\psi_{\mathrm{I}}=\frac{1}{\sqrt{2+2S_{1,2}}}[\psi_a(1)\psi_b(2)+\psi_a(2)\psi_b(1)][\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)] \tag{4-15}$$

$$\left.\begin{aligned}
\psi_{\mathrm{II}}&=\frac{1}{\sqrt{2-2S_{1,2}}}[\psi_a(1)\psi_b(2)-\psi_a(2)\psi_b(1)]\alpha(1)\alpha(2)\\
\psi_{\mathrm{III}}&=\frac{1}{\sqrt{2-2S}}[\psi_a(1)\psi_b(2)-\psi_a(2)\psi_b(1)]\beta(1)\beta(2)\\
\psi_{\mathrm{IV}}&=\frac{1}{\sqrt{2-2S_{1,2}}}[\psi_a(1)\psi_b(2)-\psi_a(2)\psi_b(1)][\alpha(1)\beta(2)\\
&\qquad+\alpha(2)\beta(1)]
\end{aligned}\right\} \tag{4-16}$$

基态完全态函数ψ_{I}状态的轨道态函数是对称的，由轨道态函数的构成看出电子对多出现在两核之间，这意味着电子在核间定位及核对电子的共享。自旋态函数是反对称的，即两个电子必须自旋反平行，为单重态。表明当两个氢原子相互接近时，两个电子自旋相反的配对才能形成化学键，即只有尚未配对电子才可能成键。体系处于该状态，能量低，且随核间距变化出现最低值，表明两个氢原子有效成键。

激发态完全态函数ψ_{II}、ψ_{III}、ψ_{IV}，这三种状态两电子是自旋平行的，为三重态。体系的能量高，不能形成稳定的分子。若不考虑电子自旋-轨道相互作用，这三种状态是简并的，能量均为E_{II}；若考虑自旋-轨道相互作用，这三种状态的能量稍有差别。氢分子的光谱实验同上面的结果完全一致。

** 二、价键理论的要点及对简单分子的应用

海特勒-伦敦用量子力学方法成功地阐明了氢分子中化学键的本质，它奠定了价键理论的基础。将处理H_2基态结果推广到其它双原子或多原子分子体系，认为原子间只有尚未配对且自旋相反的电子才能成键。这种观点称为价键理论，也称电子配对理论，VB 理论的基本观点虽然与早期原子价键理论相似，但它是应用量子力学方法得来的，并进一步揭示了电子配对成键的本质。因此立刻被化学家所接受，在一个时期获得了较快地发展。

1. 价键理论的要点

(i) 两原子外层原子轨道具有未配对电子且自旋相反相互配对形成共价键。若各有一个未配对电子则形成共价单键；若各有两个或三个未配对电子，则两两配对形成共价双键或三键；若原子 A 有 n 个未配对电子，原子 B 只有一个未配对电子，可形成 AB_n 型分子。

(ii) 共价键具有饱和性。已配对的电子不能再与另外的电子配对。

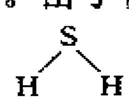
(iii) 共价键具有方向性。电子配对的选择，以满足轨道最大重叠条件为判据，只有两个原子轨道沿角度分布的最大值方向重叠，才能形成较强的共价键，这是共价键具有方向性的原因。

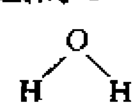
2. 价键理论对简单分子的应用

(i) 锂分子 (Li_2)　锂原子的电子组态是 $1s^22s^1$，有一个未成对 $2s$ 价电子，两个锂原子各自用其价电子配对成一个单键，记为锂-锂，形成锂分子。

(ii) 氦分子 (He_2)　氦原子的电子组态是 $1s^2$，两个电子已成对，因此两个氦原子不能形成化学键，所以氦分子不存在。

(iii) 氧分子 (O_2)　氧原子的电子组态为 $1s^22s^22p_x^22p_y^12p_z^1$，每个氧原子都有两个未成对电子，若键轴为 z 方向，两个 p_z 电子配成 σ 键，$2p_y$ 电子配成 π 键，氧分子为双键 (O=O)。实验测定氧分子为顺磁性，说明氧分子有未配对电子，由价键法得到的分子结构与实验结果不符，用分子轨道法处理氧分子得到的分子组态与实验结果一致。

(iv) 硫化氢 (H_2S)　硫原子的电子组态是 $1s^22s^22p^63s^23p^4$，有两个未成对 p 电子，而氢原子只有一个未成对电子，因此一个硫原子可以同两个氢原子成键。由于硫的两个 p 轨道相互垂直，按轨道最大重叠条件，要求键角  应为 90°，这也符合实验结果。

(v) 水 (H_2O)　氧原子的两个未成对电子同两个氢的 $1s$ 电子，互相配对形成两个单键，键角应为 90°，然而实验给出  键角为 104.5°，两者偏差较大。如果引入杂化轨道，可以得到与实验一致的结果。

对上述一些简单分子的讨论，可以看出 VB 理论简单方便，且具有化合价直观的优点。对于多原子分子，当采用杂化轨道以后，很成功地解释分子的构型。但是对于单电子、三电子键，氧分子的顺磁性，氮分子的特殊稳定性等，以往的 VB 理论无法解释，但由于 VB 理论迄今仍在发展中，今后与分子轨道理论相配合，会起相辅相成的效果。

三、杂化轨道理论

杂化轨道概念是由鲍林和斯莱脱于 1931 年提出来的。开始，此概念仅属 VB 理论的范畴，后来，MO 理论的定域轨道模型也采用杂化轨道为基函数。20 世纪 50 年代，许多学者将杂化轨道概念不断深化和完善，使之成为当今化学键理论的重要内容。我国著名量子化学家唐敖庆在这方面曾做出了重要的贡献●

在定性地讨论分子构型时，应用杂化概念使问题更简化、直观且容易理解，因此杂化理论是研究简单多原子分子立体构型的近似模型。

上一节曾指出水分子 (H_2O) 的构型，按 VB 理论∠H—O—H 键角应为 90°，实测 104.5°。再例如甲烷分子，根据 VB 理论甲烷分子中的碳原子用 $2s$ 轨道的电子及相互垂直的 $2p_x$，$2p_y$，$2p_z$ 轨道的电子，分别同氢原子的 $1s$ 轨道的电子配对成键，根据最大重叠条件，三个 $s-p$ 配对结合的共价键应互相垂直，而 $s-s$ 结合的共价单键为了保持与 $s-p$ 结合的单键排斥力最小，尽可能远离它们，保持一定夹角。从键强看 $s-s$ 结合与 $s-p$ 结合应有差别。但实测甲烷 C—H 键之间的夹角是 109°28′，4 个 C—H 键是等同的。为了解决上述矛盾，讨论共价键的方向性，解释分子构型问题，提出了杂化轨道理论。

1. 杂化轨道理论要点

● 中国化学会志 17，251，(1950)；18，15 (1951)；18，53，(1951)。

杂化轨道理论认为在原子间相互作用形成分子的过程中，使得同一个原子中能量相同或相近的几个原子轨道相互混合，产生成键更强的一组新的原子轨道，称为杂化轨道。原子轨道混合过程叫做杂化，杂化理论的基本原理有以下几点。

（1）杂化前后轨道数目守恒

杂化轨道是同一原子中能量相同或相近原子轨道线性组合而成。有几个原子轨道线性组合，就得到几个杂化轨道，杂化前后轨道数目守恒，但杂化轨道在空间的分布、方向发生了变化。

根据量子力学**假设 4**，态的叠加原理，原子中的电子可能在 s 轨道存在，也可能在 p 轨道存在或 d 轨道存在，将 s、p 和 d 轨道的波函数线性组合，所得到的杂化轨道也是该电子的可能状态。以适合子原子周围势场条件的改变。

如果以 ψ_1、$\psi_2 \cdots \psi_n$ 表示参加杂化的原子轨道，则杂化轨道 ϕ_k（k＝1，2…n）可以表示为

$$\phi_k = \sum_{i=1}^{n} C_{k,i}\psi_i \qquad k=1,\ 2\cdots n \tag{4-17}$$

$C_{k,i}$ 代表第 k 个杂化轨道中，第 i 个原子轨道前的系数。由式（4-17）中看出参加杂化原子轨道的数目等于杂化轨道的数目。

原子轨道发生杂化是由于形成化学键时，原子间的相互作用改变了原子的状态，使同一原子中能量相近的原子轨道有可能重新组合起来进行杂化以适应原子间键的要求。由 s 和 p 轨道参加杂化称为 sp 杂化，由 s、p 和 d 轨道参加杂化称为 spd 杂化。

（2）杂化轨道是正交归一的

杂化轨道满足正交归一化条件，即

$$\int \phi_k \phi_k \mathrm{d}\tau = 1$$

ϕ_k 为实函数，结合式（4-17），得

$$\int \sum C_{k,i}\psi_i \sum_j C_{k,j}\psi_j \mathrm{d}\tau = 1 \tag{4-18}$$

$$\sum_i \sum_j C_{k,i}C_{k,j}\int \psi_i\psi_j \mathrm{d}\tau = 1$$

$$C_{k,1}^2 + C_{k,2}^2 + \cdots + C_{k,n}^2 = 1$$

或写成：

$$\sum_i C_{k,i}^2 = 1 \tag{4-19}$$

根据量子力学**假设 2** 可推知系数 $C_{k,i}^2$，表示第 i 个参加杂化的原子轨道，在第 k 个杂化轨道中的成分。例如 sp^3 杂化中，有

$$C_{k,s}^2 + C_{k,p_x}^2 + C_{k,p_y}^2 + C_{k,p_z}^2 = 1 \tag{4-20}$$

通常，把杂化轨道 ϕ_k 中的 s 轨道的成分以 α_k 表示，即 $\alpha_k = C_{k,s}^2$；p 轨道的成分以 β_k 表示，即 $\beta_k = C_{k,p_x}^2 + C_{k,p_y}^2 + C_{k,p_z}^2$，则有

$$\alpha_k + \beta_k = 1$$

这就是说在一杂化轨道中，参与杂化的各原子轨道的成分之和等于1。

杂化轨道满足正交性，即

$$\int \phi_k \phi_l \mathrm{d}\tau = 0 \qquad l \neq k \tag{4-21}$$

杂化轨道的正交性说明杂化轨道的方向不是任意的，而是有一定取向。

（3）杂化轨道成键能力增强

杂化轨道比未杂化轨道增加成键能力，使体系更加稳定。通常将角度态函数的最大值定义为成键能力，用 f 表示。

杂化理论主要是讨论分子的几何构型，所以注意的是原子轨道的角度部分，因而在实际讨论中，往往取角度态函数代替原子轨道，视径向态函数为常数。例如 ns 和 np 轨道的角度部分为：

$$\psi_{n,s} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$\psi_{n,p_x} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\phi$$

$$\psi_{n,p_y} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\phi$$

$$\psi_{n,p_z}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

若取 $\psi_{n,s}$ 角度波函数的最大值为 1，即 $f_s=1$，$f_p=\sqrt{3}$。则 $s-p$ 杂化轨道的成键能力如表 4.2 所示，表中 α 表示 s 轨道的成分。

表 4.2　s-p 杂化轨道 s 成分与成键能力的关系

α	轨道名称	f
0	p	$\sqrt{3}=1.732=f_p$
$\frac{1}{4}$	sp^3	2
$\frac{1}{3}$	sp^2	1.991
$\frac{1}{2}$	sp	1.932
$\frac{3}{4}$		$\sqrt{3}=1.732$
1	s	$1=f_s$

从表 4.2 可以看出，当杂化轨道的 s 成分在 $0\sim\frac{3}{4}$ 之间时，杂化轨道的成键能力比单纯的 s、p 轨道成键能力都大，成键能力增加使分子更加稳定，这就是原子轨道要杂化的原因。

（4）杂化轨道间的夹角

为了解释分子的几何构型，必须知道杂化轨道间的夹角。若 ϕ_k 和 ϕ_l 为两个 s-p 杂化轨道，α_k 和 α_l 分别为它们所含的 s 成分，可以证明 ϕ_k 与 ϕ_l 两杂化轨道的夹角可用通式表示为

$$\cos\theta_{kl}=-\frac{\sqrt{\alpha_k\alpha_l}}{\sqrt{(1-\alpha_k)(1-\alpha_l)}} \tag{4-22}$$

（5）等性杂化与不等性杂化

由原子轨道线性组合而得一组杂化轨道是等价的，则称为等性杂化，如果杂化轨道是不等价的则称为不等性杂化。或者说在 n 个杂化轨道中，每个轨道所含有的参与杂化的各 s、p、d 等轨道的成分都分别相等，称为等性杂化轨道；否则称为不等性杂化轨道。

以 sp 杂化为例，可得两个杂化轨道：

$$\phi_1=\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s+\psi_{p_x})$$

$$\phi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s-\psi_{p_x})$$

两杂化轨道中，s 或 p_x 轨道的系数都相同，说明在 ϕ_1 与 ϕ_2 轨道中，s 成分相同（p 成分也相同），则成键能力相等，说明两个杂化轨道是等价的，称为等性杂化；若 s 或 p 的成分不相同，称为不等性杂化。

2. 等性杂化轨道的主要类型

（1）sp 杂化

在 sp 杂化中，重点讨论直线型杂化。sp 杂化轨道是由同一原子的 ns 轨道和 np 轨道的线性组合所得到的轨道。若 ns 轨道用 ψ_s 表示，np 轨道用 ψ_{p_x} 表示，则有

$$\phi=a\psi_s+b\psi_{p_x} \tag{4-23}$$

根据杂化理论要点（2）杂化轨道是正交归一的，有

$$a^2+b^2=1$$

$$\alpha=a^2,\ \beta=b^2$$

$$\alpha+\beta=1$$

得
$$a=\sqrt{\alpha},\ b=\sqrt{\beta}=\sqrt{1-\alpha}$$

代入式（4-23）

$$\phi_1=\sqrt{\alpha}\,\psi_s+\sqrt{1-\alpha}\,\psi_{p_x} \tag{4-24}$$

根据要点（1）杂化前后轨道数目守恒，应得两个杂化轨道。因此，还有一个杂化轨道 ϕ_2，它应与 ϕ_1 正交，所以有

$$\phi_2=\sqrt{1-\alpha}\,\phi_s-\sqrt{\alpha}\,\psi_{p_x} \tag{4-25}$$

根据要点（5）两杂化轨道是等性杂化，则 $\alpha=\frac{1}{2}$，代入式（4-24），（4-25），得

$$\phi_1=\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s+\psi_{px}) \quad (4\text{-}26)$$

$$\phi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s-\psi_{px}) \quad (4\text{-}27)$$

再根据要点（4）求出两杂化轨道的夹角 $\theta_{1,2}$。

$$\cos\theta_{1,2}=\frac{\sqrt{\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2}}}{\sqrt{\left(1-\frac{1}{2}\right)\left(1-\frac{1}{2}\right)}}=-1$$

$$\theta_{1,2}=180°$$

表明杂化轨道 ϕ_1 与 ϕ_2 在同一直线上，方向相反，其角度分布如图4.2所示，所得葫芦状杂化轨道更有利于原子轨道的最大重叠，增大成键能力。

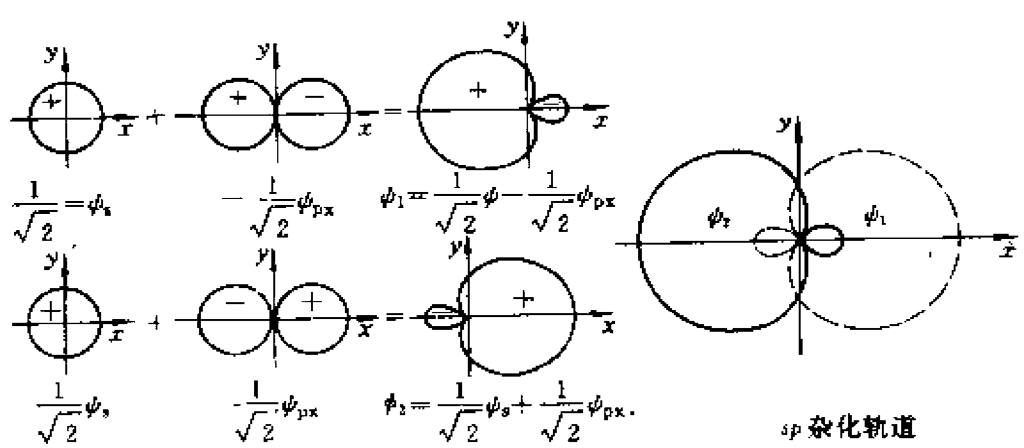


图 4.2　ψ_s、ψ_{px}、ϕ_1 和 ϕ_2 的电子云分布图

例如，乙炔（HC≡CH）中两个碳原子的骨架以及它们和氢原子的键合均是由 sp 杂化轨道形成，呈直线形，碳原子余下 p_y 和 p_z 轨道上分别形成两个 π 键。Be、Zn、Cd、Hg 等原子的最外层电子结构都是（ns^2），若将一个 ns 电子激发到 p 轨道上，由 sp 杂化形成两个直线型杂化轨道去成键。所以 $BeCl_2$、BeH_2、$HgCl_2$、$Zn(CH_3)_2$ 等分子的几何构型都是直线。

关于三角形杂化—sp^2 杂化，四面体杂化—sp^3 杂化，用类似导出 sp 杂化轨道的方法求得，现将杂化轨道的特征归纳于表 4.3。

表 4.3　sp 杂化轨道的特点

杂化轨道	参与杂化的原子轨道	α	θ_{ij}	几何构型	实例
sp	s，p_x	$\frac{1}{2}$	180°	直线型	CH≡CH $HgCl_2$，CO_2
sp^2	s，p_x，p_y	$\frac{1}{3}$	120°	正三角型	$CH_2=CH_2$，$AlCl_3$ SO_3，BF_3
sp^3	s，p_x，p_y，p_z	$\frac{1}{4}$	109°28′	正四面体	CH_4，CCl_4 MnO_4^-

（2）spd 杂化

对于周期表中过渡金属元素，其原子 $(n-1)d$ 轨道能级和 ns 及 np 轨道的能级很接近。例如，镍的 $3d$、$4s$、$4p$ 三个轨道能级之差仅在 4eV 之内，因此，这些轨道间可以构成 dsp 杂化轨道。对于主量子数相同的 p 区元素，其原子的 ns、np 及 nd 轨道能量相近，它们可以构成 spd 杂化轨道。通常，对这两种杂化类型不加区分，统一记为 spd 杂化。

（i）平面正方形杂化——dsp^2 杂化，杂化轨道由 s、p_x、p_y 和 $d_{x^2-y^2}$ 四个轨道构成的杂化轨道。由于 $d_{x^2-y^2}$，p_x、p_y 的轴都位于 xy 平面内，可以预期四个杂化轨道的轴也都位于 xy 平面内，其角度分布如图 4.3 所示。求得四个杂化轨道波函数为：

$$\phi_1=\frac{1}{2}\psi_s+\sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{px}+\frac{1}{2}\psi_{d_{x^2-y^2}}$$

$$\phi_2=\frac{1}{2}\psi_s-\sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{px}+\frac{1}{2}\psi_{d_{x^2-y^2}}$$

$$\phi_3=\frac{1}{2}\psi_s+\sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{py}-\frac{1}{2}\psi_{d_{x^2-y^2}}$$

$$\phi_4=\frac{1}{2}\psi_s-\sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{py}-\frac{1}{2}\psi_{d_{x^2-y^2}}$$

由参与杂化的原子轨道的系数，可以看出 s 轨道对杂化轨道贡

献均为$\frac{1}{4}$；p_x 轨道只对杂化轨道中 ϕ_1、ϕ_2 有贡献，p_y 轨道只对 ϕ_3、ϕ_4 轨道有贡献，均为$\frac{1}{2}$；$d_{x^2-y^2}$对各杂化轨道的贡献都是$\frac{1}{4}$。

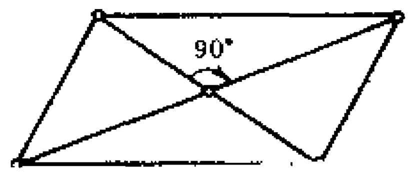


图 4.3　dsp^2 杂化轨道

中心离子或原子采用 dsp^2 杂化的配合物，分子构型是平面正方形，配位数为 4。常见的有 $PtCl_4^{2-}$，$AuCl_4^-$，$Ni(CN)_4^{2-}$，$Pt(NH_3)_4^{2-}$ 和 XeF_4 等分子。

(ii) 八面体杂化——d^2sp^3 杂化，杂化轨道由 s、p_x、p_y、p_z、$d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2}六个轨道构成的杂化轨道，是八面体构型，见图 4.4。中心离子或原子采用 d^2sp^3 杂化的配合物是八面体型分子，配位数是 6，常见的配合物有 SF_6、PF_6、$Fe(CN)_6^{3-}$、$Co(NH_3)_6^{3+}$ 等。

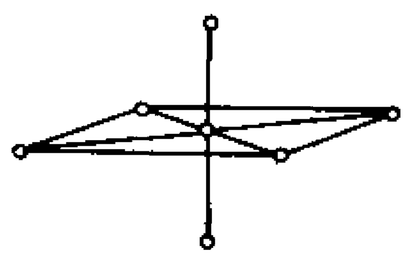


图 4.4　d^2sp^3 杂化轨道

几种主要的 dsp 杂化轨道见表 4.4。

表 4.4　几种主要的含 d 杂化轨道

杂化轨道	参与杂化的原子轨道	几何构型	实例
dsp^2	$d_{x^2-y^2}$、s、p_x、p_y	平面正方形	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
dsp^3	d_{z^2}、s、p_x、p_y、p_z	三角双锥体	$Fe(CO)_5$，PF_5
d^2sp^2	$d_{x^2-y^2}$、d_{z^2}、s、p_x、p_y	四方锥体	BrF_5
d^2sp^3	$d_{x^2-y^2}$、d_{z^2}、s、p_x、p_y、p_z	正八面体	$[Fe(CN)_6]^{3-}$
d^4sp^3	$d_{x^2-y^2}$、d_{z^2}、d_{xz}、d_{yz} s、p_x、p_y、p_z	立方体形	$Mo(CN)_8^{4-}$

3. sp 不等性杂化

中心离子或原子含有孤对电子，且各杂化轨道中所含有的参与杂化轨道的某一成分不完全相同，这种杂化叫不等性杂化。

例如氨 (NH_3)，中心氮原子在 $1s^22s^22p^3$ 有五个价电子，假定氮原子采取等性 sp^3 杂化，是四面体型，键角应为 109°28′，而实测氨的键角为 107°，相差 2°28′，为此提出不等性杂化进行解释。氮原子中的已成对的电子占据一个杂化轨道，剩下三个电子各占一个杂化轨道，所以一个氮原子可与三个氢原子化合成氨分子，如图 4.5。由于占据了一个杂化轨道的孤对电子，不参与成键作用，受到核的吸引较强，所以电子云密集于原子核周围，因而它含有较多的 s 成分，面其余的三个杂化轨道会有较多的 p 成分，这就使得键角从 109°28′ 减为 107°。

再如水 (H_2O)，其中氧原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道共有 6 个电子，因而有两对电子要占据两个杂化轨道，从而成为两对孤对电子，余下的两个杂化轨道上各有一个电子，故一个氧原子可与两个氢原子化合成水分子。由于水分子中有两对孤对电子，杂化的不等性更明显，因此水分子中的键角∠HOH 不是 109°28′，而是 104.5°，减少近 5°。

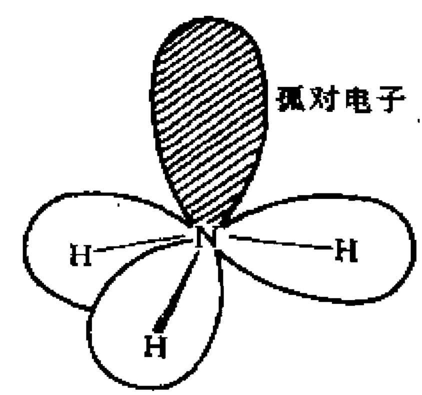


图 4.5　NH_3 的立体结构式

*四、价电子对互斥理论 (VSEPR)

前节由杂化轨道理论讨论了分子的几何构型，即成键方向性。本节介绍由电子对之间的排斥作用，来推测分子几何构型，即价电子

对互斥理论（VSEPR）。

西奇威克（Sidgwick）和鲍威尔（Powell）于1940年提出了这一理论，吉莱斯波（Gillespie）对此理论作了进一步发展和应用。

按照VSEPR理论，分子的几何形状由中心离子或原子周围的价电子对（简称电对）的数目决定。价电子对包括或键电子对（简称键对）和孤对电子（简称孤对）。各价电子对之间存在着静电排斥作用，各价电子对之间自旋相同的电子具有保里排斥作用。根据能量最低原理，要求价电子对之间尽量远离，以使排斥作用能为最小。因此围绕中心离子或原子的价电子对的空间排列，应采用排斥能减到最小的方式。

价电子互斥理论能简练直观地说明简单分子的几何构型，可同杂化理论相互补充，但是只能定性地解释一些分子的几何构型，不能给出定量的结果。

1. VSEPR判断分子几何构型的规则

(i) 为使价电子对排斥能最小，中心离子或原子要有二、三、四、五和六个价电子对时，尽可能远距离的排列，分别为直线、平面三角形、四面体形、三角双锥形和八面体形。

(ii) 对于具有双键或三键的分子，假设每一个重键是一个键对。由于重键实际上是由两对或三对电子构成，因此重键键对的排斥作用大于单键键对。例如乙烯分子（$CH_2=CH_2$），每个碳原子的电对数为3，由于双键键对排斥作用大于单键键对，所以对C—C键对，对C—H键对排斥作用大于C—H键对彼此的排斥作用，因此实测∠HCH为117°，小于120°。

(iii) 键对由于受两个成键原子核吸引，比较集中在键轴的位置，孤对只受一个核的吸引，因此孤对受的束缚较小，比键对铺展得宽，电子云占据较大空间，从面对相邻电对产生较大的排斥作用。现将电对排斥次序排列如下：

孤对/孤对＞孤对/键对＞键对/键对

2. 应用VSEPR分析实例

(1) 遵循的步骤

应用VSEPR方法确定分子的几何形状时按下列步骤进行：写出点式结构式；将这些电对按规则（i）排列；考虑有孤对、多重键键对引起的额外排斥，要进行修正。

(2) 分析实例

现将中心离子或原子的电对数用 SN 表示，其中孤对数用 LP 表示。

(i) 对于 $SN=2$，$LP=0$，分子是直线形，如 BeH_2 和 CO_2（在 CO_2 中每个双键键对是1）等分子。

(ii) 对于 $SN=3$，$LP=0$，分子是平面三角形（键角是120°），如 BF_3、SO_3。

对于 $SN=3$，$LP=1$，因孤对排斥作用较大，其键角小子120°，如 SO_2、S原子上有一个孤对，键角为119.5°。

(iii) 对于 $SN=4$，$LP=0$，分于是正四面体形，如 CH_4、CF_4、SO_4^{2-} 等。

对于 $SN=4$，$LP=1$，分子是三角锥形，键角稍小于109.5°，例如 PF_3、$AlCl_3$、NH_3（前面曾用杂化理论分析，这里用VSEPR分析），实测键角107°。H_2O 是 $SN=4$，$LP=2$，两个孤对，排斥作用大，实测键角104.5°。

(iv) 对于 $SN=5$，$LP=0$，分子是三角双锥形，如 PCl_5；对于 $SN=5$，$LP=1$，孤对进入赤道位置，分子是跷跷板形，如 SF_4；$SN=5$，$LP=2$，两个孤对进入赤道位置，分子是T形，如 ClF_3；对于 $SN=5$，$LP=3$，三个孤对进入赤道位置，分子是线型，如 XeF_2。

(v) 对于 $SN=6$，$LP=0$，分子是八面体形，如 IF_5；对于 $SN=6$，$LP=1$，分子是四方锥形，如 IF_5；对于 $SN=6$，$LP=2$，两个孤对彼此相对，从而给出平面四方分子，如 XeF_4。

以上分子构型，参见图4.6。

(3) 少数例外

应用VSEPR推测分子的构型，所考虑的都是成对电子。对于分子中未成对电子，不能简单的用此规则推测分子构型，如 BeH_3^{2-}，BH_3^-，NH_3^+ 等分子，分析结果与实验结果不符，它们是平面三角形

分子。

对于少数碱土金属二卤化物分子，如 CaF_2，SrF_2，$SrCl_2$，BaF_2 都是三角形，不是预期的直线形。

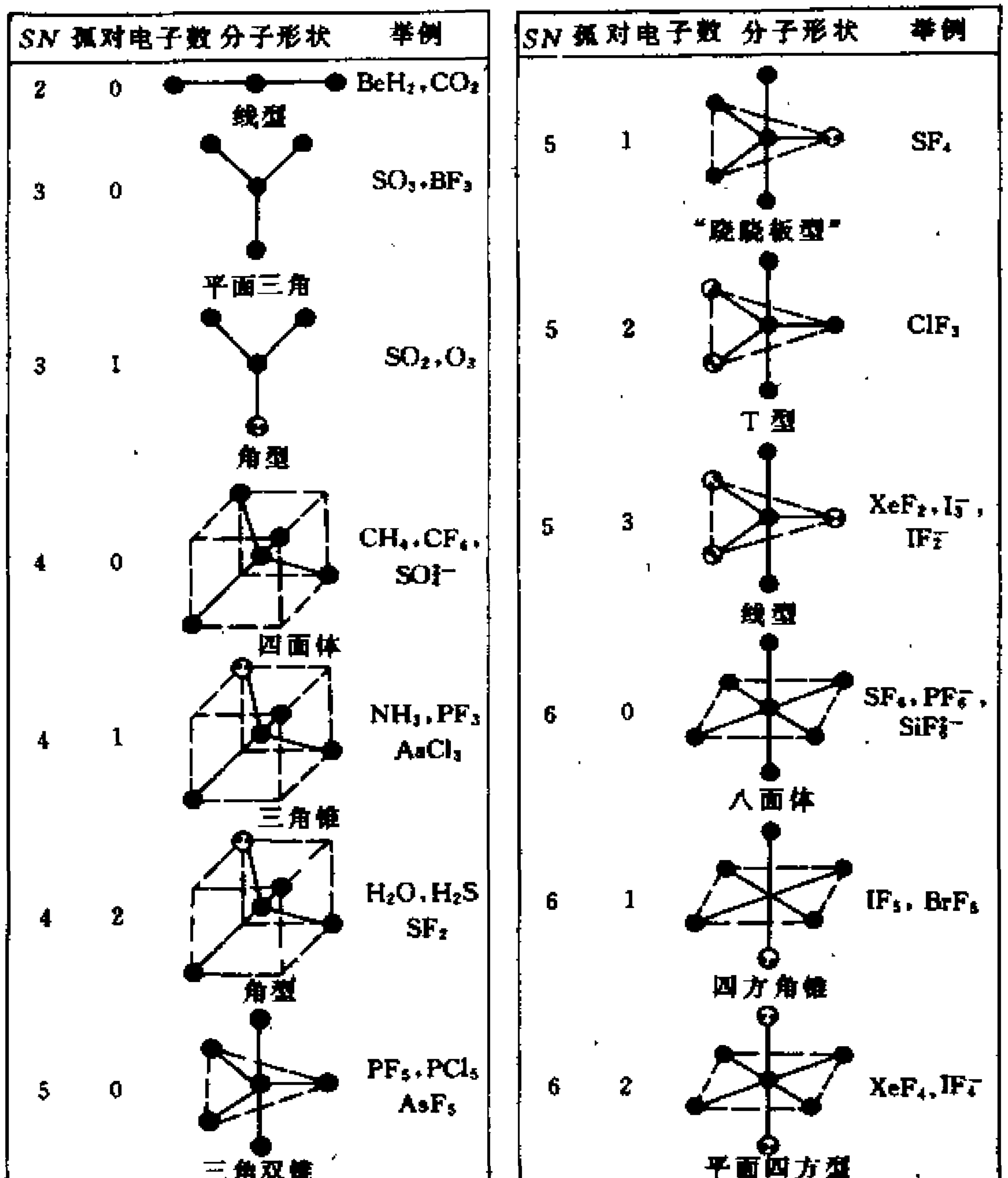


图 4.6 根据 VSERP 方法推测的分子形状

VSEPR 理论不能应用于过渡金属化合物，除非过渡金属具有充满、半充满或全空的 d 轨道。

五、基本例题解

(1) 已知 sp 杂化轨道为

$$\phi_1=\sqrt{\frac{1}{3}}\psi_{2s}+\sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{2p_x}$$

$$\phi_2=\sqrt{\frac{1}{3}}\psi_{2s}-\sqrt{\frac{1}{6}}\psi_{2p_x}+\sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{2p_y}$$

$$\phi_3=\sqrt{\frac{1}{3}}\psi_{2s}-\sqrt{\frac{1}{6}}\psi_{2p_x}-\sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{2p_y}$$

(a) 证明这些杂化轨道是归一化的。

(b) 证明这些杂化轨道是正交的。

(c) 给出 ψ_{2p_x} 遵守单一轨道贡献规则。

(d) 给出 $2p$ 轨道对各杂化轨道的贡献

解：(a) 任选一个轨道，例如 ϕ_3，若是归一化应有

$$\int\phi_2^2\mathrm{d}\tau=\int\left(\sqrt{\frac{1}{3}}\psi_{2s}-\sqrt{\frac{1}{6}}\psi_{2p_x}+\sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{2p_y}\right)^2\mathrm{d}\tau=1$$

由于原子轨道是正交归一的，因此展开上式积分：

$$\frac{1}{3}\int\psi_{2s}^2\mathrm{d}\tau+\frac{1}{6}\int\psi_{2p_x}^2\mathrm{d}\tau+\frac{1}{2}\int\psi_{2p_y}^2\mathrm{d}\tau$$

$$=\frac{1}{3}+\frac{1}{6}+\frac{1}{2}=1$$

(b) 任取两杂化轨道 ϕ_1 与 ϕ_2，若是正交的，则有

$$\int\phi_1\phi_2\mathrm{d}\tau=0$$

将 ϕ_2、ϕ_2 表达式代入上式，得

$$\int\left(\sqrt{\frac{1}{3}}\psi_{2s}+\sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{2p_x}\right)\left(\sqrt{\frac{1}{3}}\psi_{2s}-\sqrt{\frac{1}{6}}\psi_{2p_x}+\sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{2p_y}\right)\mathrm{d}\tau$$

由于原子轨道是正交归一的，因此展开上式积分：

$$\frac{1}{3}\int\psi_{2s}^2\mathrm{d}\tau-\sqrt{\frac{2}{3}}\cdot\sqrt{\frac{1}{6}}\int\psi_{2p_x}^2\mathrm{d}\tau$$

$$=\frac{1}{3}-\sqrt{\frac{2}{3}}\cdot\sqrt{\frac{1}{6}}=0$$

(c) 原子轨道 ψ_{2p_x} 对各杂化轨道的贡献之和为

$$(\sqrt{\frac{2}{3}})^2+(-\sqrt{\frac{1}{6}})^2+(-\sqrt{\frac{1}{6}})^2$$

$$=\frac{2}{3}+\frac{1}{6}+\frac{1}{6}=1$$

(d) $2p$ 轨道对各杂化轨道的贡献

对于 ϕ_1，$(\sqrt{\frac{2}{3}})^2=\frac{2}{3}$

对于 ϕ_2，$(\sqrt{\frac{1}{6}})^2+(\sqrt{\frac{1}{2}})^2=\frac{1}{6}+\frac{1}{2}=\frac{2}{3}$

对于 ϕ_3，$(-\sqrt{\frac{1}{6}})^2+(-\sqrt{\frac{1}{2}})^2=\frac{1}{6}+\frac{1}{2}=\frac{2}{3}$

$2p$ 轨道的总贡献

$$\frac{2}{3}\times 3=2$$

(2) 指出下列每种分子中心原子价轨道的杂化类型

(a) CS_2　(b) SO_3　(c) CBr_4　(d) SeF_6　(e) NO_2^+

解：(a) 碳原子价轨道是 $2s^22p^2$，采用 sp 杂化，分子成直线型。

(b) 硫原子的价轨道为 $3s^23p^4$，采用 sp^2 杂化，成平面三角型

(c) 碳原子采用 sp^3 杂化，正四面体型

(d) 硒的价轨道为 $4s^24p^4$，采用 d^2sp^3 杂化，八面体构型

(e) 氮的价轨道是 $2s^22p^3$，采用 sp^2 不等性杂化成平面三角型，氮中的孤对电子占据一个杂化轨道。

(3) 臭氧分子 (O_3) 具有键角 116.8°，给出中心原子杂化轨道方式及成键情况。

解：中心氧的价原子轨道为 $2s^22p^4$，采用 sp^2 不等性杂化，其中一个杂化轨道为孤对电子占据，其余两个杂化轨道各有一个电子，同两端氧原子各被一个电子占据的 p_x 轨道形成两个 σ 键。中心氧原子占据两个电子的 p_z 轨道同两端氧原子各有一个电子的 p_z 轨道形成 Π_3^4 键。氧氧双键 (O=O) 键级为 1.5，臭氧分子不存在单电子，为

抗磁性物质，这同实验相符合。

(4) 根据 VSEPR 理论推测 SF_4，ClF_3，XeF_2 构型

解：参见图 4.7、图 4.8。

硫原子的价原子轨道为 $3s^23p^4$ 按 sp^3 杂化，SF_4 的中心原子硫(S)周围有 4 个电对和一个孤对，已知斥力顺序为孤对/孤对＞孤对/键对＞键对/键对，由于中心原子硫只有一个孤对，为使孤对/键对斥力最小。如果把它放入赤道方向的一个轨道中，那么只与两个成 90°方向的键对产生排斥，而放入一个轴向轨道，它将与三个成 90°方向的键对产生排斥。因此根据 VSEPR 法，孤对电子应选择赤道方向的位置，因为这样选择可使与孤对成 90°的排斥作用的键对数目最小，所得分子形状有时称为“跷跷板”型。

ClF_3 有两个孤对，XeF_2 有三个孤对，根据同样道理，应将第二和第三个孤对放在赤道方向的轨道上，分别是 T 型和直线型。

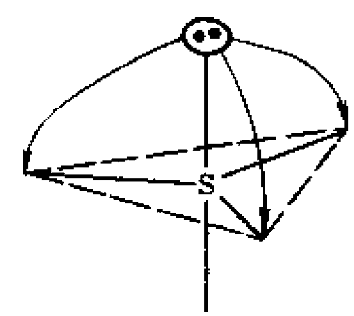


图 4.7　与三个 90°方向的键对相互作用（孤对电子位于轴向）

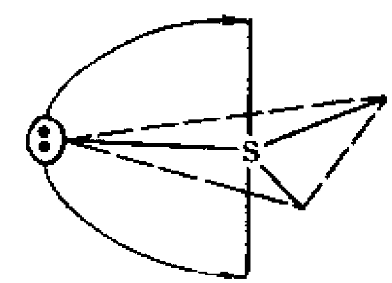


图 4.8　与两个 90°方向的键对相互作用（孤对电子对于赤道方向）

(5) NH_3 和 BCl_3 可生成配合物 $H_3N:BCl_3$，请说明其成键情况。

解：NH_3 中 N 的价轨道为 $2s^22p^3$，它采用不等性 sp^3 杂化，其中三个相同的杂化轨道与 H 的 $1s$ 轨道成 σ 键，另一个杂化轨道有一对孤电子。

BCl_3 中的 B 的价轨道为 $2s^22p^1$，它采用 sp^2 杂化，三个杂化轨道分别和 Cl 的三个 p 轨道形成 σ 键，故其 BCl_3 分子呈平面三角型。

因为 BCl_3 分子中 B 有空的 p 轨道，同 NH_3 分子中孤对电子可形成配键而生成配合物。

习　　题

4.1　指出下列每种分子的中心原子价轨道的杂化类型

(a) CS_2　(b) SO_3　(c) BF_3　(d) CBr_4　(e) SiH_4　(f) SeF_6

(g) SiF_5^-　(h) AlF_6^{3-}　(i) PF_4^+　(j) IF_6^+　(k) NO_2^+　(l) NO_3^-

4.2　臭氧分子（O_3）具有 116.8°的键角，分别用杂化轨道理论、价电子对排斥理论来解释。

4.3　用 VSEPR 理论推测 XeF_4、XeO_3、XeF_2、$XeOF_2$ 分子的形状。

4.4　用 VSEPR 理论简要说明 AsH_3，ClF_3 和 $SeCN^-$的几何构型。

4.5　用 VSEPR 理论推测下列离子的形状。

(a) AlF_6^{3-}　(b) TlI_4^{3-}　(c) $CaBr_4^-$　(d) NO_3^-

(e) NCO^-　(f) CNO^-　(g) $SnCl_3$　(h) $SnCl_6^{2-}$

4.6　在什么情况下五配位体配合物分子采用：

(a) 三角双锥结构　(b) 跷跷板型结构　(c) T 型结构

4.7　八面体分子 AX_6 中心原子的哪几个轨道参与杂化，写出杂化轨道的线性组合。

4.8　写出 N_3 点式结构式，用 VSEPR 理论解释该分子的构型，说明中心 N 原子采用的杂化轨道。

4.9　氨分子∠HNH 键角为 108°，小于正四面体夹角 109°28′，试分别用杂化理论、VSEPR 理论解释。

4.10　预计下列各种分子 CO_2、NO_2、SO_2、H_2O、NO_2^+、H_2O^+哪些是直线型，说明理由。

第五章　配合物的化学键理论

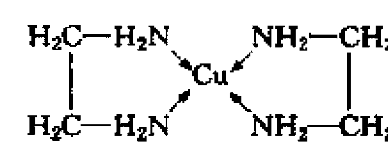
一、概　　述

过渡金属配位化合物，简称配合物，又称络合物，它是由中心过渡金属离子（或原子）与若干配位体（简称配体）组成的化合物。过渡金属离子（或原子）具有空的价轨道，而配体可以是含有孤对电子的原子，也可以是含有孤对电子或 π 键的离子或分子。

配体主要由周期表中Ⅴ、Ⅵ、Ⅶ主族元素，如卤素（F、Cl、Br、I），O、N、S 原子以及含有这些元素的化合物，还有含有 π 键的烯烃、炔烃和芳烃分子。

一个配离子（或分子）中只含有一个中心离子（或原子）称为单核配合物，含有两个以上的叫多核配合物。在多核配合物中，中心原子之间键合在一起的叫做金属原子簇化合物。

如果配体只用一对孤电子与中心离子（或原子）配位成键，叫做一个配位点，这样的配体叫做单齿配体，如 F^-、NH_3 等。如果有两个或两个以上配位点的配体，叫做多齿配体，如 CO_3^{2-}、EDTA 等。在多齿配体中若有两个或两个以上配位点直接和同一个金属离子（或原子）配位，则称为螯合配体，螯合配体与金属离子形成螯合物，例如二乙二胺合铜。



过渡金属配合物多数表现出磁性，在固体状态或溶液中具有绚丽的颜色，有着区别于一般化合物的物理化学特性。鲍林首先应用价键理论解释这些现象。这个理论直观易懂，定性地说明一些实验事实。但价键理论不涉及激发态，对配合物的紫外可见光谱、某些

配合物的热稳定性不能给出满意的解释。以后人们又提出晶体场理论、分子轨道理论以及将两者结合起来的配位场理论，来揭示中心离子（或原子）和配位体之间相互作用的实质。

许多配合物在有机合成、聚合反应中是重要的催化剂，形成催化科学领域中的一个分支——配位催化。在分析化学方面，无论定性与定量分析都离不开使用配合物，特别是螯合物的使用，生物体中许多金属元素都是以配合物形式存在。因此，配合物在催化、分析、医药、染色、电镀等方面得到广泛应用。

*二、配合物的价键理论

配合物的价键理论认为配合物可分为电价配合物和共价配合物两类。

电价配合物认为中心离子与配位体依靠静电引力结合，称为电价配键，相应的配合物称为电价配合物，这种配合物相当普遍地存在着。一般中心离子（或原子）与配体原子电负性相差较大时，才易形成电价配键。如配体 F^-、H_2O 常与金属离子结合成电价配合离子。NH_3 也可以与金属离子生成电价配合离子，电价配合物的中心离子的电子层结构不受配体的影响，仍然服从洪特规则，因此电价配合物一般有较多的自旋平行的电子，是高自旋配合物。例如 FeF_6^{3-}，$Fe(H_2O)_6^{2+}$ 都是电价配合物，其中心离子的 d 电子分别排布为：

FeF_6^{3-}	Fe^{3+}	d^5	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	$n=5$
$Fe(H_2O)_6^{2-}$	Fe^{2+}	d^6	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	$n=4$

这里 n 为自旋平行电子数。实验测定 FeF_6^{3+} 的磁矩 $\mu=5.88\mu_B$，同按自旋平行电子数 $n=5$ 算得的 $\mu=5.92\mu_B$ 大致相等；实验测定 $Fe(H_2O)_6^{2+}$ 的磁矩 $\mu=5.2\mu_B$，同自旋平行电子数 $n=4$ 相当。磁性测量实验证明 $Ni(NH_3)_6^{2+}$，$CO(NH_3)_6^{2+}$，$Mn(NH_3)_6^{2+}$，COF_6^{3-} 等都是高自旋配合物。认为是电价配合物。

共价配合物是配体的孤对电子与中心离子（或原子）的空价轨道形成配键的化合物。过渡金属离子（或原子）的结构特点是价电

子层有能量相近的未充满的（$n-1$）d 轨道和空的 ns 和 np 轨道，中心原子为了尽可能多的成键，d 电子挤到少数 d 轨道中自旋配对，使更多的空轨道来接受配体电子对。为了有效地成键，空的 d、s 和 p 价轨道可以发生杂化，从而形成各种不同构型的配合物。例如 $Fe(CN)_6^{3-}$ 配离子中，Fe^{3+} 有 $5d$ 电子，它们挤到三个 d 轨道中，空出两个 d 轨道与空的 s、p 轨道形成 d^2sp^3 杂化轨道，这六个空的杂化轨道接受配体 CN^- 孤对电子，形成六个共价配键，得到正八面构型的配离子。由于在共价配合物中，d 电子被挤在一起自旋配对，自旋平行的 d 电子数大大减少，所以是低自旋配合物。磁性测量实验证明 $Co(NH_3)_6^{3+}$，$Co(CN)_6^{3-}$，$Co(NO_2)_6^{3-}$ 等都是低自旋络合物，认为是共价络合物。

通常电价配合物与共价配合物所含的自旋平行电子数不同，因此可以按磁矩大小来区分。然而当配合物中心离子（或原子）的 d 电子，在电价与共价配合物中自旋平行电子数目相同（如正八面体型的配合物中 d 电子数 $\leqslant 3$ 或 $\geqslant 8$），就无法用自旋磁矩来判断其键型。还有的从磁性判断是电价配合物，但却具有共价络合物特性。例如具有高自旋的铁的乙酰丙酮配合物 $Fe(C_5H_7O_2)_3$，经测定其磁矩 $\mu=5.8\mu_B$，应是电价配合物，但它却具有易挥发、易溶于有机溶剂等共价化合物性质。事实上电价与共价并无截然界限。因此逐渐放弃了配合物按电价与共价分类法，认为所有配合物都是共价配合物。

配合物的价键理论对于解释配合物的配位数与几何构型问题，某些配合物的磁学性质以及反应活性问题取得一定成功，但是无法解释配合物的紫外可见光谱，配合物的稳定性等等。因此后来又出现了晶体场理论。

三、晶体场理论●

晶体场理论由贝特（Bethe）于 1929 年针对晶体提出来的。过渡金属离子在自由状态时，五个 d 轨道是简并的，面晶体中的离子，在

● 本节以下，凡提到中心离子，其中包括中心原子，把中心原子看成 0 价离子

具有一定对称性的周围离子的静电作用下，d 轨道能量发生分裂。后来范弗莱克（Vanvleck）把这一理论引到过渡金属配合物中来，以解释配位键的本质，这就是配合物中的晶体场理论。

晶体场理论的基本要点是：配体与过渡金属中心离子之间的作用，可看成是中心离子的 d 轨道中的电子，与配体负电荷（孤电子对）或偶极子负端的静电排斥作用，它使 d 轨道发生分裂。分裂的程度和方式与配合物的构型，中心金属离子的种类、价态有关。

1. 中心离子 d 轨道能级的分裂

过渡金属离子的 d 轨道，在没有配体作用时，能量是相同的，当配体以一定方向接近中心金属离子时，若配体负电荷或偶极子负端电荷是球形分布的，即球壳上的电荷是均匀的，这时若中心离子位于球心，则 d 轨道上的电子受到配体电荷或偶极子负端电荷的排斥作用是相等的，d 轨道的能量比原来自由离子时的能量升高 E_s，但不发生分裂。如果配体负电荷或偶极子负端电荷不是球形分布，而是位于八面体或四面体各顶点，由于 d 轨道的构型与角度分布不一样，距离配体远近不同，能量升高的程度有所不同。距离较近的 d 轨道，受到较大的静电斥力，能量升高较多，高于 E_s；另一些距离较远的 d 轨道受到的静电排斥较小，能量升高较低，低于 E_s，于是便产生了能级的分裂。

(1) 正八面体场中 d 轨道能级的分裂

正八面体配合物，过渡金属离子位于正八面体中心，现设六个相同的配体 L 各沿 x、y、z 三个坐标轴的正、负方向接近中心金属离子（如图 5.1），d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道极大值正处于和配体迎头相碰的位置，受到强烈的静电排斥作用，使这两个轨道的能量升高较大，高于 E_s。而 d_{xy}、d_{yz}、d_{xz} 的最大值方向，正好都穿插在配体之间，因而受到配体较弱的排斥作用，故这些轨道能量升高较少，低于 E_s。所以在正八面体场中，中心离子的 d 轨道分裂为两组：一组是能量较高的 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道，叫做 e_g 轨道；另一组是能量较低的 d_{xy}、d_{yz}、d_{xz} 轨道，叫做 t_{2g} 轨道。e_g 和 t_{2g} 轨道是分子轨道理论所用的符号。图 5.2表示出八面体场中 d 轨道能级的分裂。

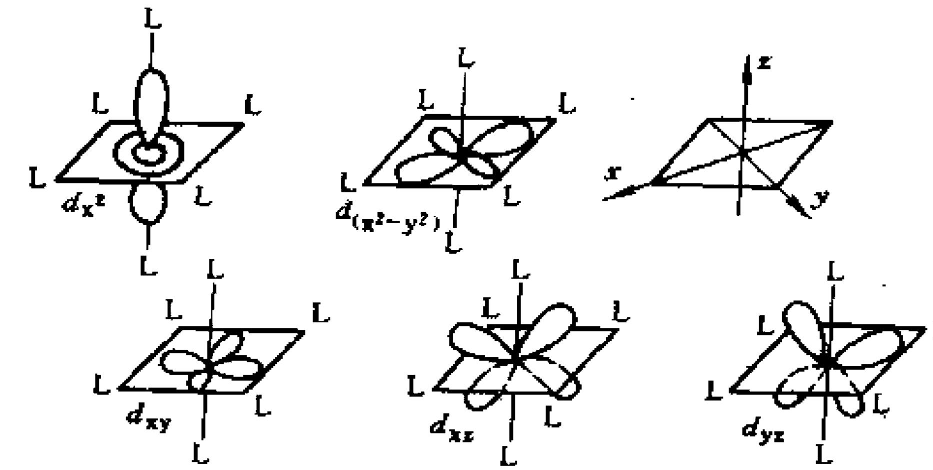


图 5.1 正八面体配合物的 d 轨道和配位体

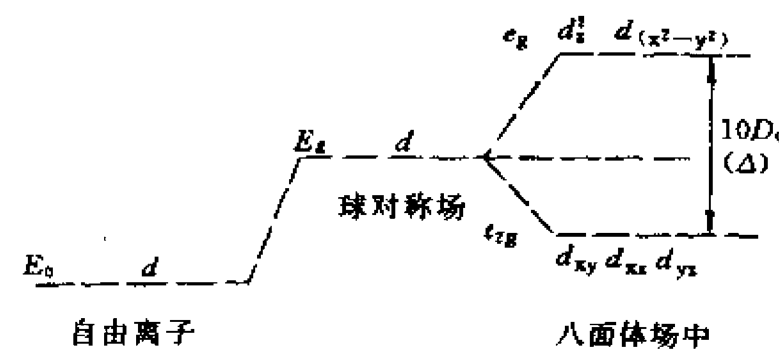


图 5.2 八面体场中 d 轨道能级的分裂

量子力学一个原理指出，在外场作用下，d 轨道能量的平均值不变。因此分裂前和分裂后五个 d 轨道总能量相等。选取球形场（与配位体总电荷相等）中 d 轨道的能量 E_s 作为零点，则有

$$2E_{e_g}+3E_{t_{2g}}=0 \qquad (5\text{-}1)$$

设 e_g 与 t_{2g} 轨道的能级间隔为 Δ（Δ 称为分裂能）将 Δ 分为 10 等分，即 $\Delta=10D_q$，则有

$$E_{e_g}-E_{t_{2g}}=10D_q=\Delta \qquad (5\text{-}2)$$

联立解式（5-1）和（5-2），得 e_g 和 t_{2g} 轨道的能量

$$E_{t_{2g}}=-\frac{2}{5}\Delta=-4D_q \qquad \mathbf{(5\text{-}3)}$$

$$E_{e_g}=\frac{2}{5}\Delta=6D_q \qquad (5\text{-}4)$$

Δ（$10D_q$）可衡量晶体场强度，场愈强，Δ（$10D_q$）值愈大。

（2）正四面体场中 d 轨道能级的分裂

中心离子位于正四面体的中心，四个配体 L 处于正四面体的顶角，如图 5.3 所示。d_{z^2}和 $d_{x^2-y^2}$轨道的极大值指向立方体的面心，距配体较远，受到排斥作用较弱；而 d_{xy}、d_{yz}和 d_{xz}轨道的极大值指向立方体棱的中点，距配体较近，受到的排斥作用较强。因而在正四面体场中，中心离子的 d 轨道能级分裂为两组：一组是能级较高的 d_{xy}、d_{yz}和 d_{xz}轨道，称为 t_2 轨道；另一组是能级较低的 d_{z^2}和 $d_{x^2-y^2}$轨道，称为 e（因为正四面体无对称中心，故不含脚标 g）轨道。图 5.4 示出四面体场中 d 轨道能级的分裂。

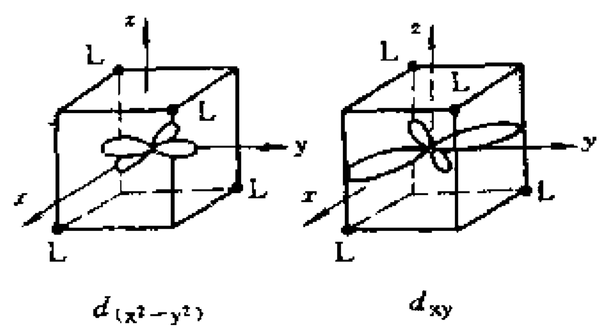


图 5.3 正四面体中的 d_{xy}和 $d_{(x^2-y^2)}$轨道

$$E_{t_2}-E_e=\Delta'$$

$$3E_{t_2}+2E_e=0$$

解得

$$E_{t_2}=\frac{2}{5}\Delta'$$

$$E_e=-\frac{3}{5}\Delta'$$

在四面体场中，不管是 t_2 轨道还是 e 轨道，都没有象在八面体场中那样与配体迎头相碰，因此可以推知四面体场中受配体的排斥作用不如八面体场中强烈，即 $\Delta'<\Delta$。计算表明，配体相同而且配体

和中心离子的距离也相同时，正四面体场中 d 轨道能级分裂间隔 Δ' 仅是八面体场中间隔 Δ 的 4/9，所以

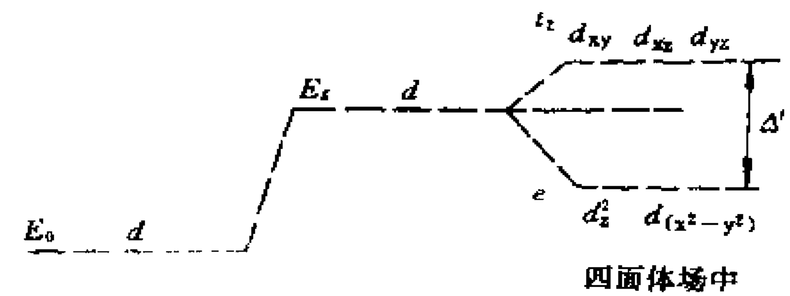


图 5.4 正四面体场中 d 轨道能级的分裂

$$E_{t_2}=\frac{2}{5}\Delta'=\frac{2}{5}\times\frac{4}{9}\times10D_q=\frac{16}{9}D_q=1.78D_q$$

$$E_e=-\frac{3}{5}\Delta'=-\frac{3}{5}\times\frac{4}{9}\times10D_q=-\frac{8}{3}D_q=-2.67D_q$$

按着同样的方法，可以得出在其他对称场中 d 轨道能级分裂，这些结果列在表 5.1 中。由表中所列结果看出，当场的对称性降低时，d 轨道分裂的组数则相应增加。

表 5.1 d 轨道在不同对称性的配体场中的相对能量（以 D_q 表示）

配位数	配体场的类型	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{zx}	d_{yz}
1	直线形	5.14	−3.14	−3.14	0.57	0.57
2	直线形	10.28	−6.28	−6.28	1.14	1.14
3	平面三角形	3.21	5.46	5.46	−3.85	−3.85
4	平面正方形	−4.28	12.28	2.28	−5.14	−5.14
	正四面体	−2.67	−2.67	1.78	1.78	1.78
5	三角双锥体	7.07	−0.82	−0.82	−2.72	−2.72
	四方锥体	0.86	9.14	−0.86	−4.57	−4.57
6	正八面体	6	6	−4	−4	−4
	三棱柱体	0.96	−5.84	−5.84	5.36	5.36
7	五角双锥体	4.93	2.82	2.82	−5.28	−5.28
8	正方体	−5.34	−5.34	3.56	3.56	3.56
	正方反棱体	−5.34	−5.34	3.56	3.56	3.56
9	面心三棱柱体	−2.25	−0.38	−3.8	1.51	1.51

(3) 影响分裂能的因素

分裂能大小可衡量场的强度，标志着配位场的强弱。它与配合物的构型、中心金属离子和配体的种类，金属的价数，中心金属离子所在的周期等有关。下面由实验总结出一些规律。

(i) 配体的影响，对同一中心金属离子，Δ 值随配体不同而变化，大致按顺序为：

CN^- > NO_2^- > 1.10 非绕啉 > 联吡啶 > NH_2OH > SO_3^{2-} > 乙二胺 > NH_3 ~ 吡啶 > NCS^- > H_2O > $C_2O_4^{2-}$ > OH^- > 尿素 > F^- > SCN^- > Cl^- > Br^- > I^-。

由于这个顺序从光谱实验得出，常称为光谱化学序列。不同的金属离子稍有不同，应用时应当谨慎。

(ii) 中心离子价态的影响，对相同配位体，同一金属元素的配合物，高价中心离子比低价的 Δ 值大。表 5.2 列出一些第一长周期过渡元素二价、三价离子 Δ 值，可兹比较。但对于同价态和同周期的不同元素配合物 Δ 值也有变化，但不象价态影响那样明显。

表 5.2 第四周期某些二价、三价离子 Δ 值，cm^{-1}

离子	$[V(H_2O)_6]^{2+}$	$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$
Δ 值	12600	13900	7800	10400	9300	10100
离子	$[V(H_2O)_6]^{3+}$	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	$[Mn(H_2O)_6]^{3+}$	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$
Δ 值	17000	17400	21000	13700	18600	23000

(iii) 周期表中周期数的影响，同配位体、同价数的同族元素配离子的 Δ 值，随所处周期数的增大而增大，第二过渡元素比第一过渡元素 Δ 值增大约 40～50%，第三过渡元素比第二过渡元素又增大约 20～25%。

2. 配合物的紫外可见光谱

中心离子的 d 轨道，在配体作用下能级发生分裂，从配合物光谱得到了证实，因为只有不同能级 d 轨道之间才可能发生电子跃迁，伴随光的吸收或发射得到谱图，这种跃迁称为 d-d 跃迁。因此，从吸收光谱分析可以得到分裂能大小。当 d 轨道能级分裂为两组时，分裂能 Δ 值即吸收峰所对应的频率。由于 d-d 能级差较小，所以 d-d 跃迁频率一般在近紫外区和可见光区，所以过渡金属配合物一般都具有颜色。例如水溶液中的配离子 $Ti(H_2O)_6^{3+}$，在波数为 $20400cm^{-1}$ 处有一最大的吸收峰，见图 5.5。对这一结果解释如下：因为 Ti^{3+} 只有一个 d 电子，在八面体 $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 中占据低能量的 t_{2g} 轨道，当电子发生如下跃迁

$$t_{2g} \rightarrow e_g$$

所吸收的能量，就是最大吸收峰对应的波数，即 $\Delta = 20400cm^{-1}$。因为 $Ti(H_2O)_6^{3-}$ 吸收了蓝绿光，所以它呈现紫红色。

其他配合物的分裂能一般也可由紫外可见光谱中得到。

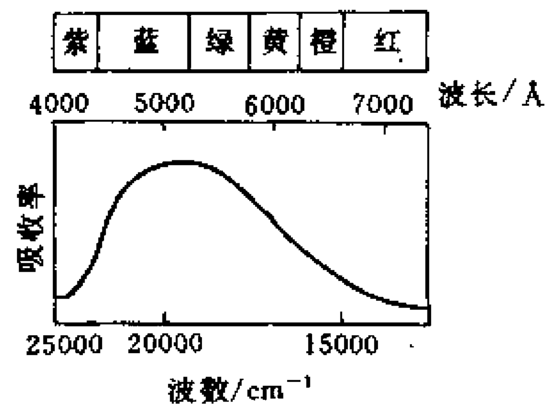


图 5.5 $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 的吸收光谱

3. 中心离子 d 电子的排布——高自旋态和低自旋态

已知中心离子的 d 轨道在配体作用下发生分裂，d 电子将填入分裂后的轨道中，并按着能量最低原理、保里原理和洪特规则排布。但需要考虑影响能量的两个因素：d 轨道分裂能大小；当一个轨道已有一个电子，它对填入第二个配对电子的排斥能，称为成对能，用 p 表示。

洪特规则指出：在能量相同的轨道上，电子分占不同轨道，且自旋平行，体系能量最低。这意味着不分占轨道，自旋相反配对时体系能量就会升高。说明了成对能的存在。

分离能的影响，驱使电子优先占据能量较低的轨道，电子配对能的影响，则要求各个电子尽可能分占不同的 d 轨道并自旋平行。当这两个因素不矛盾时，只能得到一种电子排布；当这两个因素发生矛盾时，则可能得到两种电子排布。例如在八面体场中，当中心离子的电子数为 1、2、3、8、9 和 10 时，两种因素对 d 电子排布的影响是一致的，见表 5. 3。但在 d 电子数为 4、5、6 和 7 时，需要考虑哪种因素起决定作用。

表 5.3　八面体配离子中中心离子的 d 电子排布

d 电子数	弱场中的排布		未成对电子数	强场中的排布		未成对电子数
	t_{2g}	e_g		t_{2g}	e_g	
1	↓		1	↓		1
2	↓ ↓		2	↓ ↓		2
3	↓ ↓ ↓		3	↓ ↓ ↓		3
4	↓ ↓ ↓	↓	4	↓↑ ↓ ↓		2
5	↓ ↓ ↓	↓ ↓	5	↓↑ ↓↑ ↓		1
6	↓↑ ↓ ↓	↓ ↓	4	↓↑ ↓↑ ↓↑		0
7	↓↑ ↓↑ ↓	↓ ↓	3	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓	1
8	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓ ↓	2	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓ ↓	2
9	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓↑ ↓	1	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓↑ ↓	1
10	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑	0	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑	0

（1）Δ>P 强场低自旋态

分裂能大于配对能称为强场。电子将尽可能占据能量低的 t_{2g} 轨道，由于同一轨道中的两个电子必须自旋相反，这就出现了配合物的低自旋态（见表 5. 3）。

（2）Δ<P 弱场高自旋态

分裂能小于配对能称为弱场。电子将尽可能分占不同的 d 轨道并保持自旋平行，这就出现了配合物的高自旋态，见表 5. 3。

例如，Co^{3+} 共有 6 个 d 电子，在 CoF_6^{3-} 中配位场为弱场，Δ (13000cm^{-1}) <P (21000cm^{-1})，所以是高自旋配合物，即 $(t_{2g})^4(e_g)^2$；而在 $Co(NH_3)_6^{3+}$ 中配位场为强场，Δ (23000cm^{-1}) > P (21000cm^{-1})，所以是低自旋配合物，即 $(t_{2g})^6(e_g)^0$。表 5. 4 列出了某些中心离子的 Δ 和 P 值。

表 5. 4　一些八面体络合物的 Δ 和 P 值

配离子	d 电子数	中心离子	P/cm^{-1}	配位体	Δ/cm^{-1}	预测自旋类型	实测自旋类型
$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	4	Cr^{2+}	20000	$6H_2O$	13900	高	高
$[Mn(H_2O)_6]^{3+}$	4	Mn^{3+}	23800	$6H_2O$	21000	高	高
$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$	5	Mn^{2+}	21700	$6H_2O$	7800	高	高
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	5	Fe^{3+}	26500	$6H_2O$	13700	高	高
$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	6	Fe^{2+}	15000	$6H_2O$	10400	高	高
$[Fe(CN)_6]^{-4}$	6	Fe^{2+}	15000	$6CN^-$	33000	低	低
$[CoF_6]^{3-}$	6	Co^{3+}	17800	$6F^-$	13000	高	高
$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	6	Co^{3+}	17800	$6H_2O$	18600	低	低
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	6	Co^{3+}	17800	$6NH_3$	23000	低	低
$[Co(CN)_6]^{3-}$	6	Co^{3+}	17800	$6CN^-$	34000	低	低

四面体场的分裂能 Δ' 较小 $(\Delta'=\frac{4}{9}\Delta)$，一般不超过成对能 P，所以一般为弱场，d 电子排布为高自旋态。

4. 晶体场稳定化能

配合物的稳定性可用其晶体场稳定化能（简称 CFSE）的大小衡量。在配位场中，中心离子 d 电子进入分裂后的 d 轨道，同不分裂的 d 轨道相比，引起能量的降低总值，称为晶体场稳定化能。

目前，一般算法是按 d 电子在强场和弱场中电子组态，以及不同配体中能级分裂后 d 轨道的能量值（以 D_q 作单位）来计算。例如八面体场中 $E_{t_{2g}}=4.00D_q$，$E_{e_g}=6.00D_q$，Co^{3+} 的 d^6 在八面体强场的电子组态为 $(t_{2g})^6$，而在八面体弱场的电子组为 $(t_{2g})^4(e_g)^2$，因此这两种情况下晶体场稳定化能为：

强场 $CFSE=0-6E_{t_{2g}}=0-[6\times(-4D_q)]=24D_q$

弱场 $CFSE=0-(4E_{t_{2g}}+2E_{e_g})=0-[4\times(-4D_q)+2\times 6D_q]=4D_q$

在正四面体场中，d 轨道分裂为 t_2 和 e 两组轨道 $E_e=-2.67D_q$，$E_{t_2}=1.78D_q$，d 电子在四面体场中的电子排布取高自旋态。Ni^{2+} 的 d^8

在四面体弱场的电子组态为 $(e)^4\ (t_2)^4$。

弱场 $CFSE=0-(4E_e+4E_{t_2})=0-[4\times(-2.67D_q)+4\times 1.78D_q]=3.56D_q$

各种晶体场中 d^N 配合物的稳定化能大小见表 5.5。可利用表 5.1 的数据来计算。

表 5.5 各种晶体场中 d^N 离子的 CFSE，D_q

d^N	弱场			强场		
	正八面体	正四面体	平面正方	正八面体	正四面体	平面正方
d^0	0	0	0	0	0	0
d^1	4	2.67	5.14	4	2.67	5.14
d^2	8	5.34	10.28	8	5.34	10.28
d^3	12	3.56	14.56	12	8.01	14.56
d^4	6	1.78	12.28	16	10.68	19.70
d^5	0	0	0	20	8.90	24.84
d^6	4	2.67	5.14	24	7.12	29.12
d^7	8	5.34	10.28	18	5.34	26.84
d^8	12	3.56	14.56	12	3.56	24.56
d^9	6	1.78	12.28	6	1.78	12.28
d^{10}	0	0	0	0	0	0

5. 姜-泰勒（John-Teller）效应

配位数为 6 的配合物是八面体构型，其中有些并非是正八面体，而是变形的八面体构型。以 d^9 的水合配离子为例，d 电子具有两种可能的排布：第一种是 $(t_{2g})^6\ (d_{x_2-y_2})^2\ (d_{z^2})^1$，第二种是 $(t_{2g})^6\ (d_{x^2-y^2})^1\ (d_{z^2})^2$。这两种排布具有相同的能量，简并度为 2。

1937 年，姜-泰勒指出：在对称性的非线性分子中，体系不可能在简并状态下保持稳定，一定要发生畸变，使一个轨道能量降低，来消除这种简并性。这种效应叫做姜-泰勒效应。

Cu^{2+} 水合配离子具有姜-泰勒效应。d^{10}结构的配合物应有理想的八面体构型，当失去 $d_{x^2-y^2}$轨道上的一个电子之后，电子排布成为 $(t_{2g})^6\ (d_{x^2-y^2})^1\ (d_z)^2$，这就减少了对 x 和 y 轴上配体的推斥力，使

±x 和±y 方向上的四个配体向中心离子靠近，形成四个较短的键；结果又使 d_{z^2}轨道上的电子受到较大推斥力，使它们与中心离子的距离增大，形成两个较长的键。变成了拉长了的八面体。这样畸变的结果使 $d_{x^2-y^2}$轨道能级上升，d_{z^2}轨道能级下降，消除了简并性；若失去 d_{z^2}轨道上的一个电子，则电子排布成为 $(t_{2g})^6\ (d_{x^2-y^2})^2\ (d_{z^2})^1$，这就减少了对 z 轴上配体的推斥力，使±z 方向上两个配体向中心离子靠近，形成两个短键；结果又使 $d_{x^2-y^2}$轨道上的电子受到较大推斥力而远离中心离子，变成压扁了的八面体。畸变结果使 d_{z^2}轨道能级上升，$d_{x^2-y^2}$轨道能级下降，消除了简并性。实验发现 Cu^{2+} 的配离子绝大多数是拉长八面体。

晶体场理论提出了 d 轨道能级分裂和稳定化能概念，在解释配合物的构型，稳定性、磁性、光谱等方面取得了很大成功。但是把配体与中心离子的作用仅仅看作是点电荷或偶极子之间的静电排斥作用，模型过于简单化，不能反映出两者相互作用的真实情况。事实上配体的原子轨道与中心离子的原子轨道或多或少发生重叠，即具有共价键性质。不考虑这一点是不全面的。因此晶体场理论不能很好解释光谱序列、有机不饱烃配合物的形成，羰基配合物的稳定性等问题，需要用配合物的分子轨道理论来说明。

*四、配合物的分子轨道理论初步介绍

分子轨道理论与晶体场理论不同，考虑的是中心离子的原子轨道与配体原子轨道重叠，形成离域分子轨道，分子轨道的基本观点，如配合物的分子轨道等于中心离子与配体价原子轨道的线性组合，满足对称性匹配条件，分子轨道中的电子在整个配离子中运动等，在此完全适用。

中心离子与配体所形成的键型，包括 σ 键、π 键，σ—π 配键。但是，这些共价键往往是由配体或金属离子一方提供电子，即所谓配价键。

1. σ 键

在配合物中心离子的价轨道中，凡是轨道极大方向沿着三个坐

标轴指向配位体的，都可以与配位体的 σ 型轨道重叠并形成 σ 型分子轨道—σ 键。为了有效成键，这种组合必须对称性匹配，例如八面体络合物中，第一过渡金属离子的 $3d_{x^2-y^2}$，$3d_{z^2}$、$4s$、$4p_x$、$4p_y$、$4p_z$ 等 6 个原子轨道，和 6 个配体的 σ 型轨道进行线性组合，这 12 个原子轨道线性组合成 12 个分子轨道，其中一半成键，能量比低能的原子轨道还低，另一半是反键的，能量比高能的原子轨道能量还高。能级图如图 5. 6 所示。由于 t_{2g}轨道（d_{xy}，d_{xz}，d_{yz}）三个轨道极大值方向都是夹在轴间，不能和配体的 σ 型轨道组成分子轨道，因此其能级不变，属于非键轨道。

理论上已经证明，当两个不同能级的原子轨道组成分子轨道时，成键轨道含有较多成分低能级的原子轨道，而反键轨道则含有较多成分高能级的原子轨道。

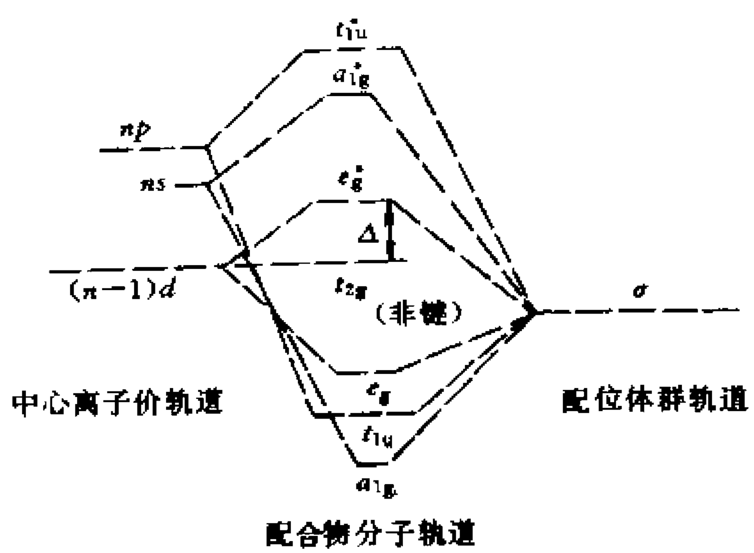


图 5.6　八面体配合物中 σ 分子轨道能级图

由图 5. 6 可以看出，成键分子轨道中的电子主要具有配体电子的性质，但在一定程度上也具有中心离子电子的性质；反键分子轨道中的电子主要具有中心离子电子的性质，配体电子的性质居次要地位。非键轨道 t_{2g}本来就是中心离子的轨道，因此 e_g^* 与 t_{2g}轨道能级之差为分裂能 Δ：

$$E_{e_g^*} - E_{t_{2g}} = \Delta \ (10D_q)$$

式中的 Δ 与晶体场理论中的分裂能相当，这是从配合物分子轨道理论中得到的 d 轨道的能级分裂。

分子轨道理论没有象晶体场理论那样只考虑静电作用，但也得到晶体场理论的重要结果——d 轨道能级的分裂，说明配位场效应不应视为晶体场理论的特殊结论，而应视为适用于过渡金属配合物的一般原理。

2. π 键

金属离子的 t_{2g}轨道虽然不能和配位体 σ 型轨道形成 σ 分子轨道，但若遇到配体有 π 型轨道且对称性匹配时，不管其中有无电子，都能和金属离子的 t_{2g}轨道组合成 π 分子轨道——π 键。

配体所提供的 π 轨道可以是配位原子的 p 或 d 原子轨道，也可以是配位基团的 π 分子轨道，见图 5. 7。中心离子的 t_{2g}轨道和配体的 p 轨道之间的重叠，有两种互相垂直情况。如图 5. 8 所示，形成了 π（p—d_{xy}）键。

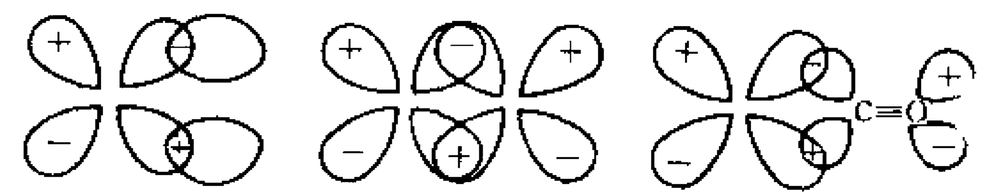


图 5.7　金属离子的 d 轨道和配位体的 p 轨道 d 轨道、π^* 轨道之间的 π 键

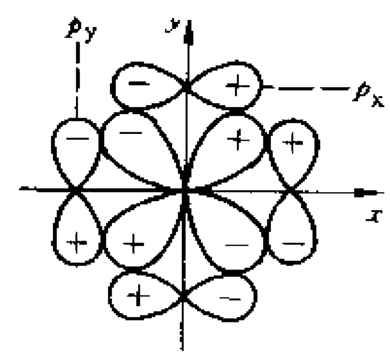


图 5.8　中央离子的 d_{xy}轨道和配位体的 p_x、p_y 轨道形成的 π（p—d_{xy}）键

(i) 当配体的 π 轨道能量高于中心离子的 t_{2g}轨道，而且配体 π 轨

道是空的，它们之间组成的分子轨道如图 5.9（a）所示。在所形成配合物 π 分子轨道 t'_{2g} 和 π'，其中 π' 分子轨道的能量高于 π，t'_{2g} 分子轨道的能量低于 t_{2g}。由于配体 π 轨道上无电子，这时低能量的中心离子 t_{2g} 轨道中的电子将进入 t'_{2g} 分子轨道，使能量降低，增大了分裂能 Δ 值。如膦（其中 P 元素有 $3d$ 轨道，但无 $3d$ 电子）、胂（其中 As 元素有 $4d$ 轨道，但无 $4d$ 电子），CN^- 和 CO 等都属于这类配体，因为 Δ 值很大，是强场，故常生成低自旋配合物。由于金属离子提供电子，配体接受电子，因此称这种 π 键为反配位 π 键或反馈键。

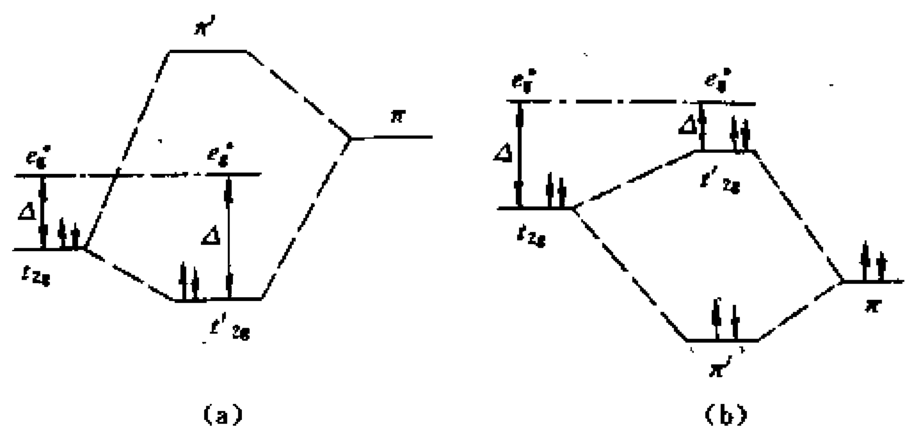


图 5.9　八面体型配合物中 π 分子轨道的形成对 Δ 的影响

（ii）若配体的 π 轨道比中心离子 t_{2g} 原子轨道能量低，而且 π 轨道已有电子占据，它们之间组成 π 分子轨道的情况如图 5.9（b）所示。其中 π' 分子轨道的能量低，接近于 π 轨道的能量，故配体 π 轨道上电子进入 π' 轨道，而 t'_{2g} 分子轨道的能量高，与中心离子的 t_{2g} 轨道相接近，故 t_{2g} 轨道中电子进入 t'_{2g}，则 t'_{2g} 与 e_g^* 的能量差减少，降低了分离能 Δ。故是高自旋配合物。如卤素离子和水等属于这类配体。这样由配体提供电子，为正常共价 π 配键。

通过配合物分子轨道理论的分析，可以看出分裂能受配体提供与中心离子形成的 π 键轨道类型的影响，配体影响的顺序为：

π 接受体＞无 π 作用配体＞π 给予体

这样就有助于理解光谱化学序列：象 CN^-、NO_2 这样的配体，因具有能与过渡金属离子 d 轨道相互作用的空的 π 轨道，成为 π 接受

体，使分裂能增大，排在光谱化学序列的强场部分；而 NH_3、H_2O 这类配体，仅能与过渡金属离子形成 σ 键，无 π 作用配体，因此对分裂能的影响属于中间顺序；对于象碳酸根（CO_3^{2-}）、卤素配体，因能与过渡金属离子 d 轨道相互作用的 π 轨道，已被电子占据，是 π 的给予体，降低了分裂能，排在光谱化学序列的弱场部分。

3. σ-π 配键

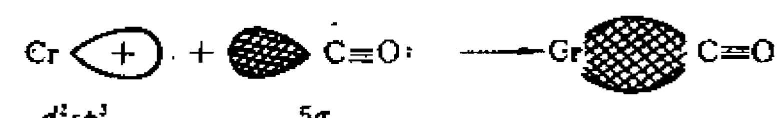
在上述配合物 π 键形成的第一种情况里，CO、CN^{-1} 这样配体，同中心离子除形成正常 σ 配键外，还可以形成反配位 π 键，这样整个配合物中具有 σ-π 配键。这种 σ-π 配键的形成有利于配合物的稳定性。同时还可以活化配体，因此这种键型在催化反应中很重要。

（1）羰基配合物中的 σ-π 配键

过渡金属与 CO 形成的配合物称为羰基配合物，如 $Ni(CO)_4$、$Fe(CO)_5$、$Cr(CO)_6$ 等。

在羰基配合物中金属元素表现为零价甚至是负价，例如 $HCo(CO)_4$ 是强酸，可以解离为 $Co(CO)_4^-$ 离子，Co 是负价。这种配合物的形成，显然不能用静电作用来解释，金属原子与 CO 之间可能是共价结合。

以 $Cr(CO)_6$ 为例，来讨论 CO 分子端基配位成键情况。Cr 原子的电子组态为 $3d^54s^1$，由于 $Cr(CO)_6$ 是八面体构型，6 个 d 电子填在 t_{2g}（d_{xy}、d_{xz}、d_{yz}）轨道上，根据价键理论 Cr 原子采取 d^2sp^3 杂化（按配位 σ 键形成条件，参与杂化的原子轨道为 $d_{x^2-y^2}$，d_{z^2}、s、p_x、p_y、p_z），六个空的杂化轨道分别指向八面体六个角顶，分别接受一个 CO 分子的 5σ 轨道一对电子，形成正常的 σ 键，如下图所示（画线部分表示电子占据轨道）：



同时，Cr 原子的占据电子的 d_{xy} 轨道与 CO 的 $2\pi^*$ 空轨道对称性匹配、组合成大 π 键分子轨道。Cr 原子 d_{xy} 上电子进入配体 CO 的 $2\pi^*$ 空轨道上，这样形成的键叫反馈 π 键，如图 5.10 所示。同样 Cr

原子中 d_{xz}轨道也可以和 CO 另一个空的 $2\pi^*$ 轨道，再形成一个反馈 π 键。

可见 Cr $(CO)_6$ 中既有 σ 配键，又有反馈 π 键，这两种键合称为 σ-π 键，亦称电子授受键。

中央金属和配体之间 σ 配键和反馈 π 键的形成是同时进行的，而且 σ 配键的形成增加了中央原子的负电荷，对反馈 π 键的形成有利，反馈 π 键的形成则可减少中心原子的负电荷，对 σ 配键的形成更加有利。两者互相促进，常称为“协同作用”，其效果比单独一种类型的成键作用强得多，因此可形成稳定配合物。

反馈 π 键的形成使电子进入 CO 的反键 π^* 轨道，必然削弱 CO 键的强度。这一点可从 CO 键长的变化数据中看出，没有配位的 CO 键长是 112.9pm，而配位的 CO 键长增长。例如 Cr $(CO)_6$ 中 CO 键长是 113.7pm。

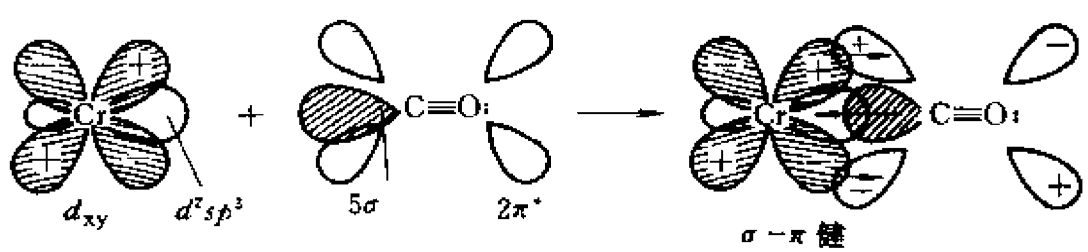


图 5.10　σ-π 电子授受配键

许多过渡金属配合物具有催化作用，就是因为 σ-π 反馈配键的形成，活化了配体，加速了反应的进行。例如属于羰基合成的氢甲酰反应，是以 $Co_2(CO)_8$ 为催化剂，烯烃增加一个碳原子生成醛的反应。羰基合成是一个重要催化反应领域，催化剂一般是过渡金属配合物。

(2) π 配合物的 σ-π 配键

烯烃、炔烃可以和 d^{10}或 d 电子较多的过渡金属离子 Ag^+、Cu^+、Pt^{2+}、Hg^{2+} 等形成稳定配合物；在这种配合物中，烯、炔等不饱和烃配体是以其 π 电子和 π 轨道参与配合作用，所以这种配合物称为

π 配合物。例如，乙烯与 Pt^{2+}形成的配合物 $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]H_2O$ 就是蔡斯（Zeise）盐，它是铂的乙烯配合物。

晶体结构的实验测定表明，在此配合物中 Pt^{2+}具有按正方形排列的四个配体，其中三个是 Cl^-，一个是乙烯，乙烯的 C—C 键与 $PtCl_3^-$ 所组成的平面垂直，而且两个碳原子与 Pt^{2+} 的距离相等，如图 5.11 所示。

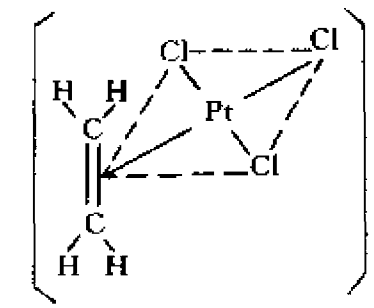


图 5.11　$[PtCl_3C_2H_4]^-$配离子的结构

现在用配合物的分子轨道理论来分析 $PtCl_3(C_2H_4)^-$的成键情况。Pt^{2+}电子组态为 $5d^8$，故有一个空的 $5d_{x^2-y^2}$轨道，还有 $6s$、$6p_x$、$6p_y$，3 个空轨道，可组成正方形 dsp^2 杂化轨道。其中三个 dsp^2 杂化轨道接受三个 Cl^-的一对电子形成三个 σ 配键，剩下的一个 dsp^2 杂化轨道与乙烯 π 轨道，形成由乙烯提供一对 π 电子的 σ 键。这个 σ 键指向乙烯 π 键的中心，这种键也称为 μ 键；另外 Pt^{2+} 中已填充电子的 d_{xz}轨道与乙烯的反键的 π^* 轨道对称性一致，可相互重叠，形成一个由 Pt^{2+} 提供一对电子的反馈 π 键，总的成键情况如图 5.12 所示，

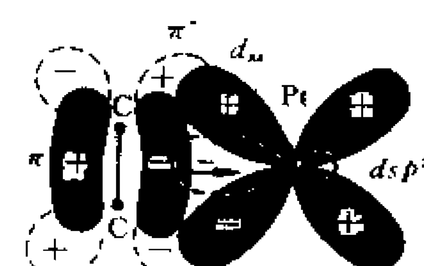


图 5.12　乙烯和 Pt^{2+} 间的成键情况

形成 σ-π 配键。这一成键加强了 Pt^{2+} 与乙烯间的成键作用。但是有电子云进入乙烯反键的 π^* 轨道，使乙烯活化，使双键容易打开，为乙烯进行下一步反应（如聚合）创造了条件，这就是配合催化乙烯的一种机理。配合催化在石油化工中十分重要。

综上所述，本章讨论了三种理论，价键理论在配合物发展中曾有过很大贡献，但是它只能说明基态配合物的磁性等一些性质，而不能说明配合物的电子光谱。晶体场理论在研究配合物性质和光谱方面取得较大成就，由于没有考虑中心离子与配体之间的共价结合，因面在解释化学序列等方面显得无能为力。分子轨道理论把中心离子或原子和配体当作相互联系的整体来考虑，理论上是严格的，然而定量计算很困难，在计算过程中不得不引进近似处理，因而也只能得到近似结果。目前，在处理比较复杂的配合物体系时，只能几个理论并用，互相取长补短，来对配合物的结构和性质，作出较为满意的说明。

五、基本例题解

（1）预测一个 d^6 八面体配合物在强场与弱场时的磁矩大小。

解：在弱场 d^6 八面体配合物的电子排布为 $(t_{2g})^4(e_g)^2$，有四个未成对电子。在强场时电子排布为 $(t_{2g})^6(e_g)^0$ 无未成对电子，因此弱场是顺磁性的有磁矩。强场时是反磁性的无磁矩。

（2）计算 d^4 高自旋型八面体配合物与四而体配合物之间配位场的稳定化能之差。

解：d^4 八而体高自旋型电子排布为 $(t_{2g})^3(e_g)^1$ 有四个未成对电子，稳定化能

$$CFSE = 0-(3E_{t_{2g}}+E_{e_g})$$
$$=0-[3\times(-4D_q)+1\times 6D_q]=6D_q$$

四面体构型高自旋型电子排布为 $(t_2)^2(e)^2$

$$CFSE=0-(2E_{t_2}+2E_e)$$
$$=0-[(2\times 1.78D_q)+2\times(-2.67D_q)]$$
$$=1.78D_q$$

$$(CFSE)_{八面体}-(CFSE)_{四面体}$$
$$=6D_q-1.78D_q=4.22D_q$$

（3）已知 F^- 是弱配位体，但配合物 $[NiF_6]^{2-}$ 却是反磁性的，为什么？

解：$[NiF_6]^{2-}$ 中 Ni^{4+} 是正四价离子，随着价数的增加，分裂能 Δ 增大，尽管 F^- 是弱配体，由于 Ni^{4+} 起主要作用，因此 $\Delta>p$ 是强场低自旋，即 $(t_{2g})^6(e_g)^0$ 所以是反磁性的。

（4）写出八面体配合物 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 和 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 的 d 电子排布，说明其原因。

解：由表 5.3 查得两配合物的分裂能 Δ 和成对能 p 的数值如下：

$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$　　Δ (10400cm^{-1}) $<p$ (15000cm^{-1}) 弱场

$[Fe(CN)_6]^{4-}$　　Δ (33000cm^{-1}) $>p$ (15000cm^{-1}) 强场

因此 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 为高自旋配合物即 $(t_{2g})^4(e_g)^2$。面 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 为低自旋络合物，即 $(t_{2g})^6(e_g)^0$。

（5）正八面体配离子 $Ni(H_2O)_6^{2+}$ 和 $Ni(en)_3^{2+}$ 的吸收光谱，见图 5.13 所示，说明配离子的颜色。　　（en 表示乙二胺）

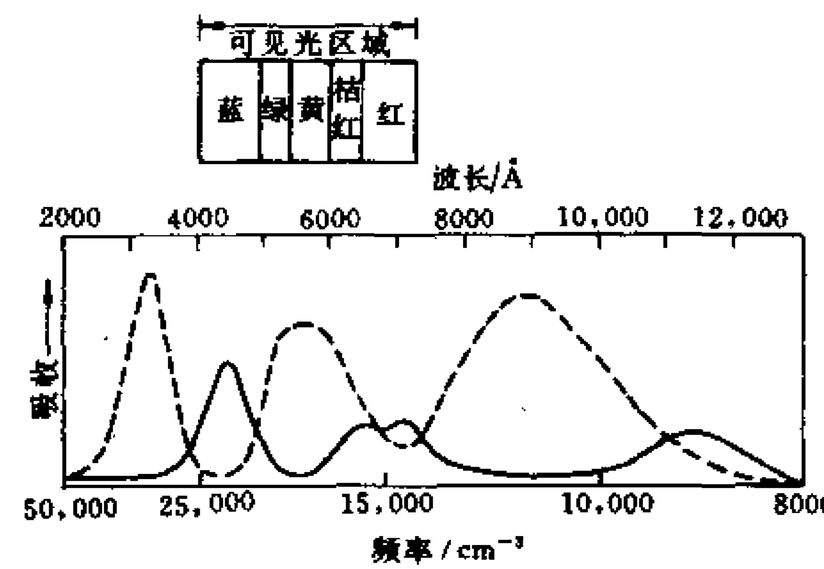


图 5.13　$Ni(H_2O)_6^{2+}$（实线）和 $Ni(en)_3^{2+}$（虚线）的吸收光谱。光谱在可见光区域的颜色在图的上方

解：$Ni(H_2O)_6^{2+}$ 的吸收光谱如图中实线所示，在可见光区有两个吸收峰，分别对应可见光区的蓝、红区域，而对绿、黄区域几乎不吸收，因此配离子应为绿色。

$[Ni(en)_3]^{2+}$配离子的吸收光谱如图中虚线所示，在可见光区有一个吸收峰，对应于可见光区的绿、黄区域，所以配离子应为紫色。

习　　题

5.1　解释分裂能 Δ 按下列顺序增加的原因

(a) $[CrCl_6]^{3-}$，$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$，$[Cr(CN)_6]^{3-}$

(b) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$，$[Co(H_2O)_6]^{3+}$，$[Rh(H_2O)_6]^{3+}$

5.2　为什么正四面体 Co^{2+}配合物比 Ni^{2+}配合物稳定。

5.3　推测下列配离子的颜色，它们吸收峰的波数为 $[CrF_6]^{3-}$ (14900、22700cm^{-1})，$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (14000cm^{-1}) FeO_4^{2-} (12700，19600cm^{-1})。

5.4　在下面的各对配合物中，选出 Δ 值比较大的一个，并说明选择的根据。

(a) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$和 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$

(b) $[CoCl_6]^{4-}$和 $[CoCl_4]^{2-}$

(c) $[CoCl_6]^{3-}$和 $[CoF_6]^{3-}$

(d) $[Fe(CN)_6]^{4-}$和 $[Os(CN)_6]^{4-}$

5.5　说明 $Co(CN)_6^{3-}$ 稳定而 $Co(CN)_6^{4-}$ 不稳定的原因。

5.6　解释锌的大多数配合物无色的原因。

5.7　在下列每对配合物中，推测哪一个配合物将有较低能量的 d—d 跃迁

(a) $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$和 $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$

(b) $[V(H_2O)_6]^{2+}$和 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$

(c) $[RhCl_6]^{3-}$和 $[Rh(CN)_6]^{3-}$

(d) $[Ni(H_2O)]^{2+}$和 $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

5.8　$[Ru(H_2O)_6]^{2+}$和 $[RuCl_6]^{3-}$分裂能几乎相同说明原因。

5.9　$[CoCl_4]^{2-}$是正四面体构型，而 $[CuCl_4]^{2-}$是压平四面体的原因。

5.10　利用姜-泰勒效应推测下列配离子中哪一个易变形 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$，$[CuCl_4]^{2-}$，$[CuCl_6]^{4-}$。

5.11　为什么羰基配合物中过渡金属可以是零价甚至是负价。

5.12　$Ni(PCl_3)_4$　　$Pd(PR_3)$ 等零价金属配合物是怎样成键的。

第六章　分子的物理性质及弱化学键

分子的电学性质，磁学性质和分子间作用力是分子的重要物理性质，它们与分子结构有密切的关系。通过对这些性质的认识可以深入了解分子间的作用。

弱化学键主要是指氢键、分子间配键。从相互作用的特点来看，它们具有方向性和饱和性，表现出化学键的一些特征。从作用能的大小来看，它们远远小于化学键能，同分子间作用能接近，所以称为弱化学键。弱化学键虽然键能较小，但对物质的物理化学性质却有较大的影响。

一、分子的电学性质

1. 偶极矩

分子是由原子组成，原子是由原子核和电子组成。因此，每个分子也可以看成是由电子和原子核组成。由于正负电荷电量相等，整个分子是电中性的，然而正负电荷中心可以重合也可以不重合。重合者称为非极性分子，不重合者称为极性分子。

分子的极性大小用偶极矩 μ 来量度。若分子的正负电荷电量分别为 $+q$ 与 $-q$，两中心相距为 l，则分子偶极矩 μ 定义为

$$\mu = q \cdot l \tag{6-1}$$

偶极矩 μ 是一个矢量，方向从正电荷中心至负电荷中心（见图 6.1）。偶极矩的 SI 单位是库仑·米（C·m）。习惯用德拜（D）表示：

$$1D = 3.336 \times 10^{-30} C \cdot m$$

为纪念最早提出偶极矩概念的荷兰物理学家德拜（P·Debye，1912 年提出）而命名。若电荷 q 为电子电荷 1.6022×10^{-19}C，l 为 100pm（0.1nm，Å）时，则

$$\mu = (1.6022\times10^{-19}C) \times (1\times10^{-10}m)$$
$$= 1.6022\times10^{-29} C \cdot m$$

$\simeq 4.8D$

小分子的偶极矩大小约为这个数量级。

2. 分子的极化作用

(1) 极性分子的取向极化

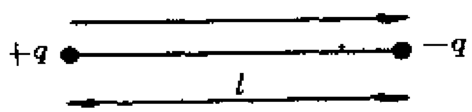
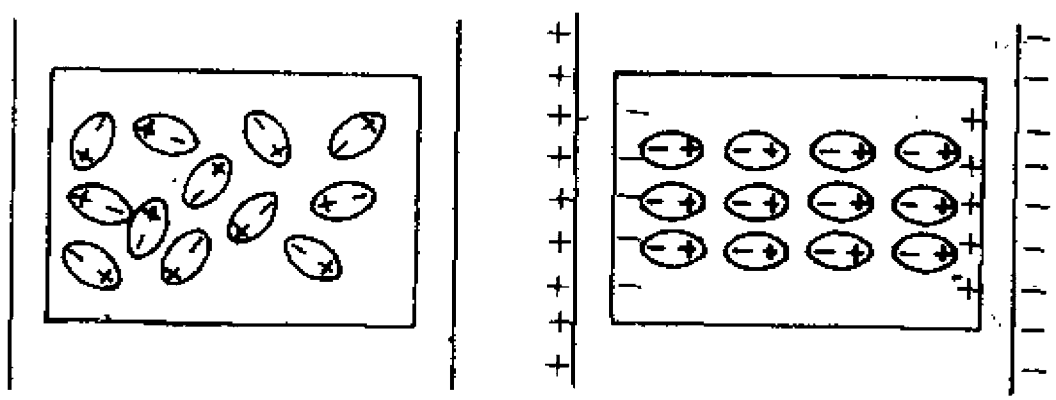


图 6.1 分子偶极矩

极性分子虽然有永久偶极矩，在无外电场时由于分子热运动，偶极矩指向各个方向的机遇相同，所以大量分子的平均结果，总的偶极矩为零。当受到外电场作用时极性分子要顺着电场方向取向：只有偶极矩方向与外电场方向相反排列，体系的能量才能最低。所以极性分子有按外电场方向相反排列的趋势。而热运动则扰乱这种排列，见图 6.2。当达到热力学平衡时，分子具有一定的平均偶极矩 $\bar{\mu}_\mu$，这一现象称为取向极化。可以证明，这种取向平均偶极矩 $\bar{\mu}_\mu$ 的大小与分子所在处的有效电场强度成正比。同绝对温度 T 成反比，随分子的永久偶极矩增大而增大。即

$$\bar{\mu}_\mu = \alpha_\mu E \tag{6-2}$$

$$\alpha_\mu = \frac{\mu^2}{3kT} \tag{6-3}$$



(a)　　　　(b)

图 6.2 极性分子的取向极化

(a) 无电场；(b) 电场很强温度很低的极限情况

式中比例系数 α_μ 被称为取向极化率，在数值上等于单位电场强度时的取向偶极矩 $\bar{\mu}_\mu$，因为 E 的单位是 $V \cdot m^{-1}$，所以 $\bar{\alpha}_\mu$ 的单位是 $C \cdot V^{-1} \cdot m^2$，k 是波兹曼 (Boltzmann) 常数。

非极性分子由于无永久偶极矩存在，在电场作用下不会产生取

向极化。

(2) 极性分子和非极性分子的变形极化

非极性分子的特点是正负电荷中心重合，但是在电场作用下正电中心向电场负极方向位移，而负电中心向电场正极位移，造成正负电中心分离，使正负电中心距离大于零。而极性分子在电场作用下正负电荷中心距离增大，这种在电场作用下使正负电中心距离增大的现象，称为变形极化。变形极化的结果产生诱导偶极矩 $\bar{\mu}_d$，它与分子所处的有效电场强度 E 成正比：

$$\bar{\mu}_d = \alpha_d E \tag{6-4}$$

式中　α_d——变形极化率。

分子在电场作用下变形极化分两种情况，一种是分子骨架（分子中的原子核及内层电子），发生变形；另一种是分子骨架不变，电子云相对分子骨架发生位移。因此 α_d 由两部分组成：

$$\alpha_d = \alpha_e + \alpha_a \tag{6-5}$$

α_a 表示第一种变形称为原子极化率，α_e 表示第二种变形称为电子极化率，两者都不随温度而变化。

显然，对于极性分子的极化作用应包括取向极化和变形极化，所以其总的平均偶极矩 $\bar{\mu}$ 为

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_\mu + \bar{\mu}_d = \alpha_\mu E + \alpha_d E = \alpha E$$

$$\alpha = \alpha_\mu + \alpha_d = \frac{\mu^2}{3kT} + \alpha_e + \alpha_a \tag{6-6}$$

α 称为分子极化率，它等于取向极化率和变形极化率之和。一般随温度而变化的取向极化率所占比率较大。

对于非极性分子，没有取向极化，$\alpha_\mu = 0$。极化率只等于变形极化率 α_d：

$$\alpha = \alpha_d = \alpha_e + \alpha_a \tag{6-7}$$

由式 (6-2)、(6-4) 极化率的定义式可以看出，因为偶极矩 μ 的单位是 $c \cdot m$，电场强度的单位是伏·米$^{-1}$ ($V \cdot m^{-1}$)，所以极化率 α 的单位是 $C \cdot V^{-1} \cdot m^2$。这一单位使用起来不太方便，若定义 $\alpha' = \alpha / 4\pi\varepsilon_0$，由于 ε_0 的单位为 $CV^{-1}m^{-1}$，所以 α' 的单位是米^3 (m^3)，因

此常称α'为极化率体积，见表6.1。典型数值从He的$0.20\times10^{-30}m^3$到CCl_4的$10.5\times10^{-30}m^3$。这两种物质的分子体积分别为$40\times10^{-30}m^3$和$230\times10^{-30}m^3$，应注意极化率体积与分子体积的平行关系。

偶极矩和极化率是分子的重要物理性质，在讨论分子间作用力以及拉曼光谱时极化率是有用的。

表6.1 偶极矩（μ）、极化率（α）和极化率体积（α'）

	$\mu/10^{-30}C\cdot m$	μ/D	$\alpha'/10^{-30}m^3$	$\alpha/10^{-40}J^{-1}C^2m^2$
H_2	0	0	0.819	0.911
N_2	0	0	1.77	1.97
CO_2	0	0	2.63	2.93
CO	0.390	0.117	1.98	2.20
HF	6.37	1.91	0.51	5.67
HCl	3.60	1.08	2.63	2.93
HBr	2.67	0.80	3.61	4.01
HI	1.40	0.42	5.45	6.06
H_2O	6.17	1.85	1.48	1.65
NH_3	4.90	1.47	2.22	2.47
CCl_4	0	0	10.5	11.7
$CHCl_3$	3.37	1.01	8.50	9.46
CH_2Cl_2	5.24	1.57	6.80	7.57
CH_3Cl	6.24	1.87	4.53	5.04
CH_4	0	0	2.60	2.89
CH_3OH	5.70	1.71	3.23	3.59
CH_3CH_2OH	5.64	1.69		
C_6H_6	0	0	10.4	11.6
$C_6H_5CH_3$	1.20	0.36		
$o-C_6H_4(CH_3)_2$	2.07	0.62		
He	0	0	0.20	0.22
Ar	0	0	1.66	1.85

3. 极化率与介电常数的关系

（1）相对介电常数

按导电性物质分为导体和绝缘体，后者又称为电介质。

对于平行板电容器，电容C定义为正极板上的电荷q与两极板

间的电位差ΔV之比：

$$C=\frac{q}{\Delta V}$$

在SI单位中C的单位是法拉（F）。

设C_0为极板间的真空电容，C为极板间填充电介质后的电容，则C与C_0之比为电介质相对介电常数ε_r：

$$\varepsilon_r=\frac{C}{C_0}=\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \tag{6-8}$$

ε_0是真空介电常数，$\varepsilon_0=8.85\times10^{-12}CV^{-1}m^{-1}$或$C^2\cdot J^{-1}\cdot m^{-1}$。在电容极板间填充电介质后电容增加，所以$C>C_0$、$\varepsilon_r>1$。实验证明，一切电介质的$\varepsilon_r>1$。标准状态下空气的$\varepsilon_r=1.000583$，很接近真空的$\varepsilon_r=1$，即$C_{空气}\simeq C_0$，所以$\varepsilon_r$可以近似表示为：

$$\varepsilon_r=\frac{C}{C_{空}}$$

因此，在平行板电容器中测量填充电介质时的C与真空时的C_0或$C_{空气}$，就可以求得ε_r。

如果保持极板电量q不变，则

$$\varepsilon_r=\frac{\Delta V_0}{\Delta V} \quad \Delta V_0>\Delta V \tag{6-9}$$

气体的ε_r值接近于1。不同液体的ε_r范围从2～200。ε_r与温度、电场频率有关，一些物质的相对介电常数示于表6.2。

表6.2 一些物质的相对介电常数ε_r

标准状态下的气体	ε_r	25℃的液体	ε_r
空气	1.000583	C_6H_6（苯）	2.2725
He	1.000074	$CHCl_3$	4.724
CH_4	1.000886	CH_3OH	32.60
SO_2	1.009930	$C_6H_5NO_2$	34.89
		H_2O	79.45
		HCN	107

（2）克劳修斯-莫索第方程与德拜方程

电容器填充电介质以后，如果保持极板电量不变，则极板间电

位差降低，见式（6-9）。其原因是由于电介质的分子被电场极化后，产生的平均偶极矩的方向与电场方向相反，因而抵消了一部分外电场，使极板间电压降低。因此极化作用愈大，介电常数也愈大。可以证明，化合物相对介电常数 ε_r 与极化率 α 之间存在如下所示的关系：

$$\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}\cdot\frac{M}{\rho}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{4}{3}\pi l\alpha=\frac{L\alpha}{3} \qquad (6\text{-}10)$$

式中　M——摩尔质量；

ρ——温度 T 时的介质密度；

L——阿伏伽德罗常数。

对于非极性分子，由式（6-10），有

$$\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}\cdot\frac{M}{\rho}=\frac{L}{3\varepsilon_0}\ (\alpha_e+\alpha_a) \qquad (6\text{-}11)$$

式（6-11）称为克劳修斯-莫索第（clausius-Mosotti）方程式。令

$$P_d=P_e+P_a=\frac{L}{3\varepsilon_0}\ (\alpha_e+\alpha_a) \qquad (6\text{-}12)$$

$$P_e=\frac{L\alpha_e}{3\varepsilon_0} \qquad P_a=\frac{L\alpha_a}{3\varepsilon_0} \qquad (6\text{-}13)$$

式中　P_d——变形极化度；

P_e——电子极化度；

P_a——原子极化度。

对于极性分子，由式（6-6），有

$$\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}\frac{M}{\rho}=\frac{L}{3\varepsilon_0}\ (\alpha_e+\alpha_a+\frac{\mu^2}{3kT}) \qquad (6\text{-}14)$$

此方程首先由德拜导出，故称为德拜方程式。

令

$$P=\frac{L}{3\varepsilon_0}\ (\alpha_e+\alpha_d+\frac{\mu^2}{3kT})$$

式中　P 称为摩尔极化度，它也和 α 一样，等于下列各部分的和。

$$P=P_d+P_\mu=P_a+P_e+P_\mu \qquad (6\text{-}15)$$

P_μ 称为摩尔取向极化度，其表示式为：

$$P_\mu=\frac{L\mu^2}{9\varepsilon_0 kT} \qquad (6\text{-}16)$$

对德拜方程稍加改写，得

$$P=\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}\frac{M}{\rho}=\frac{L}{3\varepsilon_0}\alpha_d+\frac{2\mu^2}{9\varepsilon_0 k}\frac{1}{T} \qquad (6\text{-}17)$$

在一系列给定温度下测得样品 ε_r 和 ρ，计算出摩尔极化度 P，再以 P 对 $\frac{1}{T}$ 作图，由直线的截距和斜率可求出 α_d 与 μ。图 6.3 示出 HCl、HBr、HI 的 $P-\frac{1}{T}$ 图，从直线的斜率算得它们的偶极矩分别为 1.03D、0.79D和 0.38D。因为截距是由 $\frac{1}{T}\to 0$ 外推求得的，即 $T\to\infty$，此时强烈的热运动使极性分子排列完全无序，以致于取向偶极矩平均结果为零，极化作用完全取决于变形极化，所以求得的是变形极化率 α_d。

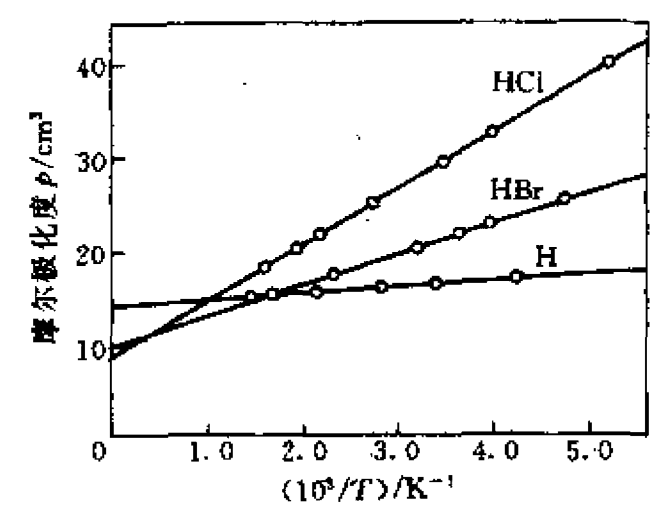


图 6.3　摩尔极化度与温度的关系

德拜方程适用于极性气体和极性分子在非极性溶液中的稀溶液。

例题 6.1　在 10 个不同温度下，测得樟脑的相对介电常数为：

T/℃	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
ε_r	12.5	11.4	10.8	10.0	9.5	8.9	8.1	7.6	7.1	6.2

求出分子偶极矩 μ，分子的变形极化率 α_d 和极化率体积 α。

解：在 0℃时樟脑的密度 ρ 是 0. 99×10³kg·m³。分子量 M= 152. 23×10⁻³kg·mol⁻¹。由德拜方程得知

$$\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}\frac{M}{\rho}\frac{3\varepsilon_0}{L}=\alpha_d+\frac{\mu^2}{3kT}$$

令 $A=\frac{3\varepsilon_0 \cdot M}{\rho L}$

$$=\frac{(3\times 8.8542\times 10^{-12}CV^{-1}m^{-1})(152.23\times 10^{-3}kg\cdot mol^{-1})}{(6.02\times 10^{23}mol^{-1})(0.99\times 10^{3}kg\cdot m^{-3})}$$

$$=6.87\times 10^{-39}CV^{-1}m^2$$

将所用数据列表如下：

t/℃	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
$\frac{1}{T}/10^3K^{-1}$	3. 66	3. 41	3. 19	3. 00	2. 83	2. 68	2. 54	2. 54	2. 31	2. 11
ε_r	12. 5	11. 4	10. 8	10. 0	9. 5	8. 9	8. 1	7. 6	7. 1	6. 2
$\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}A/10^{-39}\cdot C\cdot V^{-1}\cdot m$	5. 39	5. 26	5. 19	5. 09	5. 01	4. 91	4. 87	4. 81	4. 73	4. 68

以表中的数据作图，见图 6. 4。求得截距为 3. 65，所以

$$\alpha=3.65\times 10^{-39}J^{-1}C^2\cdot m^2$$

$$\alpha'=\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}=\frac{3.65\times 10^{-39}J^{-1}\cdot C^2\cdot m^2}{4\pi\times(8.854\times 10^{-12}J^{-1}\cdot C^2\cdot m^{-1})}$$

$$=3.28\times 10^{-29}m^3=3.28\times 10^{-23}cm^3$$

斜率为 0. 480，所以

$$\frac{\mu^2}{3k}=0.480\times\frac{10^{-39}J^{-1}\cdot C^2\cdot m^2}{10^{-3}K^{-1}}=0.480\times 10^{-36}J^{-1}C^2\cdot m^2\cdot K$$

因此

$$\mu=\sqrt{3\times(1.38066\times 10^{-23}J\cdot K^{-1})\times(0.480\times 10^{-36}J^{-1}\cdot C^2\cdot m^2\cdot K)}$$

$$=4.46\times 10^{-30}cm \triangleq 1.34D$$

说明：有关此结果的奇异行为是，樟脑到 175℃才熔化，取向极化的存在说明樟脑分子即使在固体状态也在旋转。

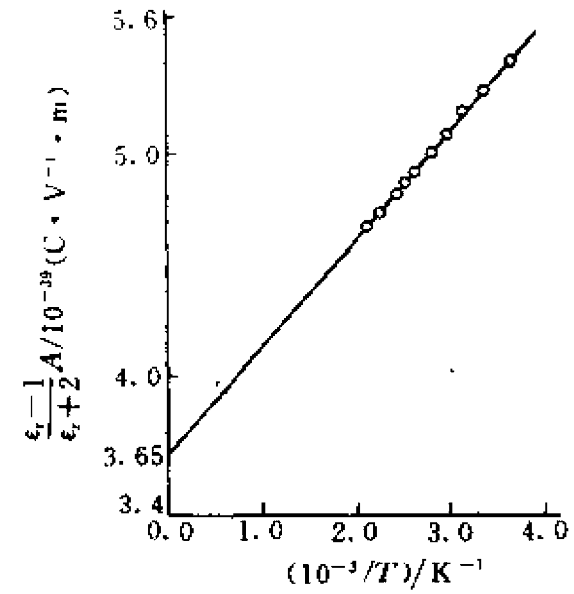


图 6. 4 樟脑的 Debye 方程图

4. 极化作用与频率的关系

以上讨论的都是静电场对分子的极化作用。当外加电场振荡（交变电场）时，极化作用随振荡频率在一定范围变化而改变。对于低频电场（$\nu<10^{10}$Hz），例如频率在 50～500kHz 的无线电波。分子的取向、电子和原子极化都能发生。在中频电场（ν 在 10^{10}～10^{14}Hz 之间），极性分子来不及随电场的快速变化而取向，所以取向极化不存在，$\alpha_\mu=0$。对于高频电场（$\nu>4\times10^{14}$Hz），例如可见光区，原子极化跟不上电场变化，$\alpha_a=0$，只有质量很轻的电子能对外电场快速变向相适应，于是只有电子极化率存在。可见随着电场振荡频率的增加极化作用变小，见图 6. 5。

在光频范围，某频率 ν 下的介电常数 $\varepsilon_r(\nu)$ 与该频率时的介质折线率 $n(\nu)$ 之间存在的关系为

$$\varepsilon_r(\nu)=n^2(\nu) \tag{6-18}$$

通常用可见光来测量折射率 n，此时只有电子极化率起作用，代入克劳修斯-莫索第方程式，得

$$P_e=R_m=\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{\rho}=\frac{L\alpha_e}{3\varepsilon_0} \tag{6-19}$$

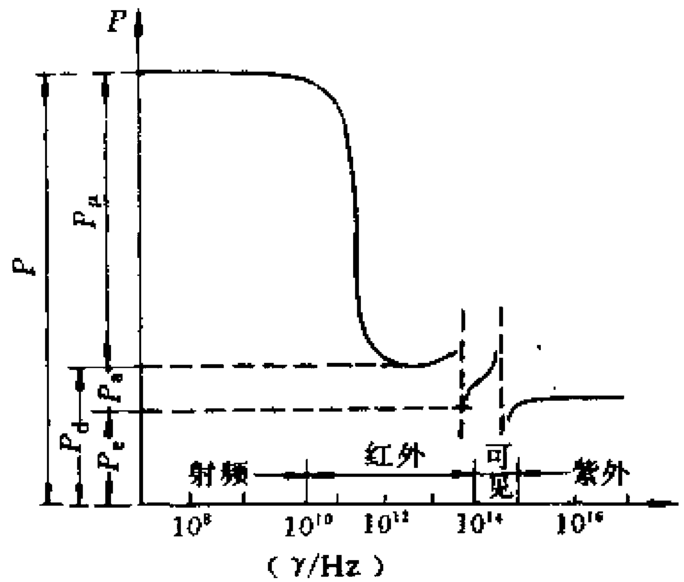


图 6.5 摩尔极化度与电场频率的关系

式（6-19）被称为劳伦兹-劳伦如（Lorentz-Lorenz）方程式。习惯上用 R_m 表示由折射率 n 求得的电子极化度 P_e，R_m 称为摩尔折射度。这样在可见光范围内，仅由测得样品的折射率 n 就可以确定电子极化率 α_e。常用的几种物质折射率 n 见表 6. 3。

表 6.3 20℃时相对于空气的折射率 n

物质	λ=434nm	λ=589nm	λ=656nm
水	1. 3404	1. 3330	1. 3312
苯	1. 5236	1. 5012	1. 4965
四氯化碳	1. 4729	1. 4607	1. 4579
二硫化碳	1. 6748	1. 6276	1. 6182
氯化钾	1. 5050	1. 4904	1. 4873
碘化钾	1. 7035	1. 6664	1. 6581

例题 6.2 水在 20℃对波长 589nm 的光的折射率是 1. 3330。问在此频率下水分子的极化率是多少?

解：查表 6. 3 $n=1.3330$，代入式（6-19），

水的 $M=18.015\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\rho=0.9982\times10^{-9}\text{kg}\cdot\text{m}^3$

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{1.3330^2-1}{1.3330^2+2}=0.2057$$

$$\frac{3\epsilon_0 M}{\rho L}=$$

$$\frac{3\times(8.8542\times10^{-12}\text{J}^{-1}\cdot\text{C}^2\cdot\text{m}^{-1})\times(18.015\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})}{(6.022\times10^{23}\text{mol}^{-1})\times(0.9982\times10^3\text{kgm}^{-3})}$$

$$=7.96048\times10^{-40}\text{J}^{-1}\cdot\text{C}^2\cdot\text{m}^2$$

所以 $\alpha=(7.9605\times10^{-40}\text{J}^{-1}\cdot\text{C}^2\cdot\text{m}^2)\times0.2057$

$$=1.6375\times10^{-40}\text{J}^{-1}\cdot\text{C}^2\cdot\text{m}^2$$

$$\alpha'=\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}=\frac{1.6375\times10^{-40}\text{J}^{-1}\cdot\text{C}^2\cdot\text{m}^2}{4\pi\times(8.8542\times10^{-12}\text{J}^{-1}\cdot\text{C}^2\cdot\text{m}^{-1})}$$

$$=1.4717\times10^{-30}\text{m}^3$$

说明：水对波长 434nm 的光折射率为 1. 3404，重复相同的计算得到 $\alpha'=1.5013\times^{-30}\text{m}^3$。这表明在较高频率时，由于分子可从入射光中得到更多的激发能而容易极化。

5. 偶极矩的应用

偶极矩能够提供有关分子的几何形状与电荷分布。

(1) 键矩、基矩

分子中每一个化学键及基团都有一定的偶极矩，分别称为键矩和基矩。应用偶极矩推测分子几何形状时，键矩和基矩是很有用的概念。键矩和基矩也是矢量，其方向是从电负性小的原子，指向电负性大的原子。对子多原子分子如果不考虑分子内各化学键的相互作用，分子的偶极矩近似等于键矩及基矩的矢量和。例如水分子偶极矩 $\mu_{H_2O}=6.14\times10^{-30}\text{cm}$，已知水分子键角 $\theta=104.6°$，见图 6. 6 (a) 则 O—H 基的基矩 μ_{OH} 为

$$\mu_{H_2O}=2\mu_{OH}\cos\frac{\theta}{2}$$

$$\mu_{OH}=\frac{\mu_{H_2O}}{2\cos\frac{\theta}{2}}=\frac{6.14\times10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}}{2\cos\frac{104.6°}{2}}$$

$$=\frac{3.07\times10^{-30}}{0.612}=5.02\times10^{-30}\text{cm}$$

反过来从键矩和基矩可以求键角 θ。

若两个键矩或基矩（μ_1、μ_2）不相等，其夹角 θ，见图 6.6(b)，则 μ_1、μ_2 与分子偶极矩 μ 的关系为：

$$\mu^2=\mu_1^2+\mu_2^2+2\mu_1\mu_2\cos\theta$$

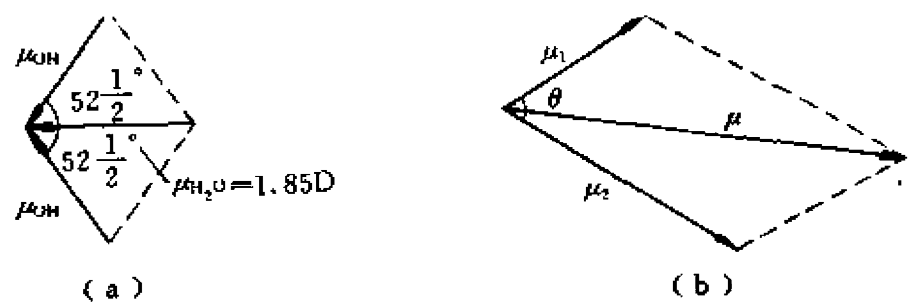
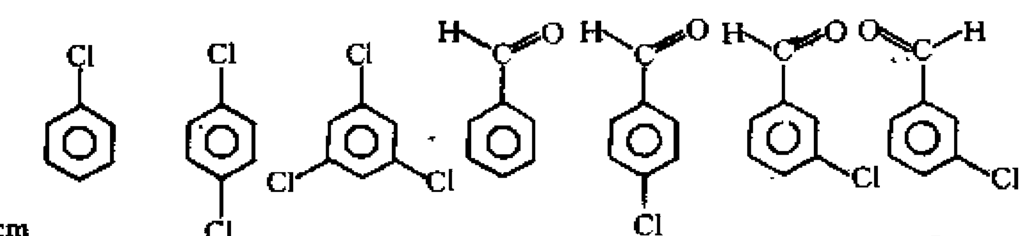


图 6.6 偶极矩的向量和

对于非极性分子，由于所有的键矩都为零（例如，H_2、S_8）或分子的对称性使键矩矢量和为零（例如，CO_2，CH_4），可推断 CO_2 为线性分子；CH_4 为正四面体构型，考虑取代苯的衍生物：



$10^{30}\mu$/cm　5.30　0　0　9.94　6.67　顺　反　8.71

由键矩矢量和，可求出对氯苯和 1，3，5-三氯苯的偶极矩为零，也表明苯是平面分子面 C—Cl 键矩在环平面上。对氯苯甲醛和间氯苯醛的偶极矩，可相当精确地由氯苯和苯甲醛的偶极矩矢量和求出。

(2) 分子电荷分布

单原子分子和同核双原子分子的偶极矩为零，表明它们的正负电荷中心重合。电子云分布是球型对称的或直线型对称的。异核双原子分子的偶极矩与两原子的电负性之差 $\Delta x=x_B-x_A$ 有关。除少数例外，Δx 愈大则偶极矩 μ 愈大，即分子极性愈大。例如 HF、HCl、HBr 和 HI 的电负性差（$x_{卤}-x_{氢}$）分别为 1.9、0.9、0.7 和 0.4，

相应的偶极矩大致与此相同，分别是 1.98D、1.01D、0.79D 和0.38D。对于多原子分子，原子间相互作用较双原子分子复杂，偶极矩对于分子中原子间相互作用极为敏感，当原子间相互作用较大时如诱导效应、共轭效应，用键矩矢量加和方法求分子偶极矩，同实验结果相比偏差较大。因此对这种偏差的分析，有可能了解分子中诱导效应与共轭效应的情况。

卤代烷同系物 R_X 的偶极矩，具有随碳链增长而增大的趋势，如

$$CH_3Cl<CH_3CH_2Cl<CH_3CH_2CH_2Cl<CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$$

CH_3Cl	CH_3CH_2Cl	$CH_3CH_2CH_2Cl$	$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$
α	$\beta\ \alpha$	$\gamma\ \beta\ \alpha$	$\delta\ \gamma\ \beta\ \alpha$
1.87D	2.05D	2.10D	2.10D

这是由于氯原子具有很大的电负性，它把 C—Cl 键的电子云拉向自己，使居于 α 位的碳原子（最邻近的碳原子）带有部分正电荷，可以把处于 β 位的甲基或亚甲基电子云拉过来，从而增大了偶极矩。像这一类由于电负性很大的原子的诱导，使 α 位原子拉电子能力增加的现象，称为“诱导作用”。由于诱导作用而引起分子性质的改变（例如这里偶极矩增加），叫做诱导效应。氯原子的诱导作用沿碳链的依次传递，按公比为 $\frac{1}{3}$ 的等比级数急剧减少，如 α 位碳原子的诱导效应为 1，则 β 碳原子为 $\frac{1}{3}$，γ 碳原子为 $\frac{1}{9}$，δ 碳原子为 $\frac{1}{27}$……。所以 CH_3CH_2Cl 的偶极矩比 CH_3Cl 大得多，而 $CH_3CH_2CH_2Cl$ 只比 CH_3CH_2Cl 略有增加，以后变化就更小了。

*二、分子的磁学性质

1. 磁化率

分子的电学性质起因于电荷的静态分布，分子的磁学性质起因于“分子电流”。

将物质置于磁场中，能够影响磁场的物质称为磁介质。在磁场的作用下，磁介质处于磁化状态，而处于磁化状态的磁介质要激发一个附加磁场，产生附加的磁感应强度 B'，使磁介质中的磁感应强度 B，不同于真空中的磁感应强度 B_0，而是

$$B=B_0+B'$$ (6-20)

若 B' 与 B_0 同向，有 $B>B_0$，即磁介质使磁场增强，则为顺磁质。若 B' 与 B_0 方向相反，有 $B<B_0$，即磁介质使磁场减弱，则为反磁质。

磁介质在磁场中的磁化程度，用磁化强度矢量 $\vec{M}$ 来描述，磁化程度愈高，$\vec{M}$ 的值愈大。$\vec{M}$ 被定义为单位体积分子磁矩的矢量和。实验证明，对于非铁磁性均匀的磁介质，磁化程度与磁场强度 H 成正比。

$$\vec{M}=\chi_m H$$ (6-21)

比例系数 χ_m 称为单位体积磁化率，由于 $\vec{M}$ 是单位体积中的磁矩，所以 χ_m 可以看作单位磁场强度下单位体积的磁矩。它是大量原子或分子整体的宏观性质。在 SI 单位中，$\vec{M}$ 与 H 的单位相同都是 A·m。

通常 $\chi_m<0$ 的物质称为反磁质，$\chi_m>0$ 的物质称为顺磁质，大部分物质 $|\chi_m|$ 很小（约 10^{-6}）。另外有少数物质 χ_m 值特别大（可达 $10^3 \sim 10^4$），称为铁磁质。在化学上感兴趣的是顺磁质与反磁质，顺磁磁化率远大于反磁磁化率，即 $\chi_{m顺}>\chi_{m反}$。

化学常用比磁化率 χ_g，定义为：

$$\chi_g=\frac{\chi_m}{\rho}$$ (6-22)

式中　ρ——物质的密度，$kg \cdot m^{-3}$；

χ_g——单位质量物质磁化能力的量度，$m^3 \cdot kg^{-1}$。

另外，还用摩尔磁化率 χ_m，定义为

$$\chi_m=\chi_g M=\chi_m \frac{M}{\rho}=\chi_m V_m$$ (6-23)

式中　M——摩尔质量；

V_m——摩尔体积；$m^3 \cdot mol^{-1}$；

χ_m——1 摩尔物质磁化能力的量度 $m^3 \cdot mol^{-1}$。

测量磁化率的方法很多，常用古埃（Gaug）的磁天平法。

2. 分子磁矩

分子是由原子核和电子组成，分子中的电子都有轨道运动和自旋运动，电子运动就要激发磁场。分子中所包含各个电子运动所激

发的磁场，称为分子磁场。它等效一个圆电流（被称为分子电流），所激发的磁场。每个分子电流如同一个载流小线圈具有磁矩 $I \cdot S=\mu_m$ 载流线圈中电流为 I，面积为 S，μ_m 称为分子磁矩。若分子中各个电子运动的结果所产生的磁场相互抵消，分子无等效的分子电流存在，其分子磁矩 $\mu_m=0$。

从分子结构的观点来看，闭壳层结构，分子中的电子都是自旋成对的，它们没有永久磁矩。在外加磁场作用下，电子自旋仍然双双偶合在一起，净的自旋磁矩为零。但是，电子的轨道运动，在外电场作用下，将激发出一个与外场方向相反净的轨道磁矩，这种磁矩是在磁场诱导下产生的，磁场撤除以后，随即消失。闭壳层分子的电子都具有轨道运动，在外加磁场作用下产生诱导磁矩，宏观上表现为反磁性。因为一切分子都具有闭壳层（如内层电子），所以一切分子都具有反磁性质。

若分子中有未成对电子（开壳层分子），则具有净的磁矩，这样的分子具有永久磁矩。对于过渡元素离子（包括其他一些离子或分子）的外层轨道上未配对电子，由于电子的轨道运动与核联系很紧密，它阻止电子轨道运动沿外磁场方向定向，所以轨道磁矩的贡献很小，分子的永久磁矩几乎全部都是电子自旋运动所提供的。可以导出，磁矩表示式为

$$\mu_m=2\sqrt{S(S+1)}\mu_B$$ (6-24)

μ_B 为玻尔磁子，是磁矩的自然单位，$\mu_B=e\hbar/2m_e$，在 SI 单位中，其值为 9.274×10^{-24}A·m。自旋量子数 $S=n\times\frac{1}{2}$，n 是未成对电子数，$\frac{1}{2}$ 是自旋量子数的值，代入上式，可得

$$\mu_m=\sqrt{n(n+2)}\mu_B$$ (6-25)

例如氧分子的 $n=2$，由式（6-25）计算求得 $\mu=\sqrt{8}\mu_B$，也可根据实验测得的 μ_m，由式（6-25）计算分子的未配对电子数 n。

分子的永久磁矩是产生顺磁性的原因，对于有永久磁矩的介质，由于分子热运动，分子杂乱无章的取向，所有分子的磁矩的矢量和

为零，总的不显示磁性。但在外磁场作用下，分子磁矩沿外场方向较有规则的排列，在宏观上呈现与外磁场方向相同的附加感应磁场强度 B'，使 $B>B_0$ 这就是顺磁质。

分子的磁矩与分子的电子组态有关，它表示单个分子的性质，属于微观性质的量。

3. 摩尔顺磁磁化率与磁矩的关系

摩尔顺磁磁化率 χ_P 是大量原子、分子或离子整体所表现的宏观性质，它与表示单个原子、离子或分子的微观性质的磁矩之间，有着密切的内在联系，已导出关系式为：

$$\chi_P=\frac{L\mu_m^2}{3kT}=\frac{C}{T} \tag{6-26}$$

这是居里实验发现的，所以称为居里定律。C 称为居里常数，k 是波耳兹曼常数，L 阿佛加德罗常数，T 绝对温度。将式（6-25）代入，得

$$\chi_P=\frac{Ln\ (n+2)\ \mu_B^2}{3kT} \tag{6-27}$$

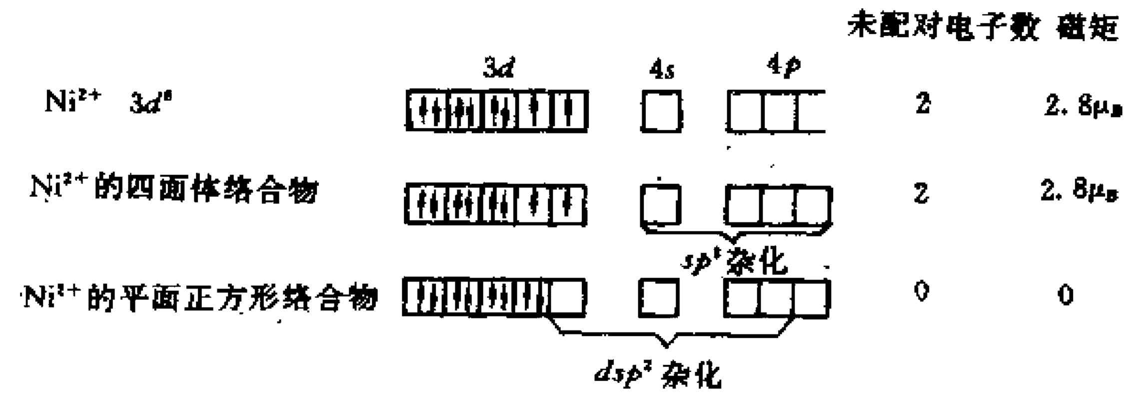
n 是未配对电子数。未配对电子数与摩尔顺磁磁化率的对应关系如表 6. 4。

表 6. 4　未配对电子数与摩尔顺磁磁化率（25℃）

未配对电子数	1	2	3	4	5
摩尔顺磁磁化率 $m^3\cdot mol^{-1}$	1260×10^{-12}	3360×10^{-12}	6290×10^{-12}	10100×10^{-12}	14700×10^{-12}

根据对摩尔顺磁磁化率的测定，可由式（6-27）确定分子的未配对电子数，进而可知结构。例如 25℃测得氧（O_2）的摩尔顺磁磁化率 $\chi_P=3360\times10^{-12}m^3\cdot mol^{-1}$，这表明有两个未配对电子，因而氧不是双键结合的，而是两个三电子 π 键结合的。又如镍离子（Ni^{2+}）的

电子构型 $3d^8$，有两个未配对电子，可与配体形成四配位两种立体构型的配合物：一种是四面体构型，另一种是平面正方形构型。对于四面体构型，采用 sp^3 杂化，仍保留 d 轨道两个未配对电子，故有顺磁性。而平面正方形构型，采用 dsp^2 杂化，无未配对电子，故为反磁性。可由磁性的测定可确定其立体构型。例如磁化率测定表明 $Ni\ (NH_3)_4SO_4$、$Ni\ (N_2H_4)_2SO_4$ 是四面体配合物，而 $K_2Ni\ (CN)_4$ 是平面四边形配合物。



* 三、分子间作用力

分子中原子间强烈的相互作用，作用能在 120～600kJ · mol⁻¹，称为化学键，如离子键，共价键和金属键。分子间还存在着较弱的相互作用，其特点是作用能在几十 kJ · mol⁻¹以下，比化学键能小一、二个数量级；作用范围 30～50pm 远大于化学键，称为长程力；不需要电子云重叠，一般无饱和性和方向性；在分子间普遍存在。这种分子间较弱的相互作用，称为分子间作用力。

分子间力对物质的熔点与沸点，熔化热与汽化热、固体表面的物理吸附，液体的粘度都有密切关系。

考虑应用分子间势能概念比分子间作用力更方便，因此常用分子间势能或称作分子间作用能来讨论分子间力。下面介绍几方面的分子间作用能，并指明与分子间距离的关系。

(i) 永久偶极矩之间的作用能，$V \propto R^{-6}$。

(ii) 偶极矩与诱导偶极矩的作用能，$V \propto R^{-6}$。

(iii) 非极性分子之间的相互作用能，$V \propto R^{-6}$。

(iv) 分子间核与核，电子与电子之间的重叠能，在分子间距离非常小时表现为排斥能，$V \propto R^{-9} \sim R^{-12}$。

可以看出，分子间作用能本质上是静电作用，它包括两部分，一是吸引作用能，如 (i)、(ii)、(iii) 所示，它与分子间距离的 R^{-6}成正比，是长程范围作用力。二是排斥作用能，如 (iv) 所示，它与分子间作用能 $R^{-9} \sim R^{-12}$成正比例，是短程范围作用力。实际上分子间作用力，应该是吸引作用与排斥作用之和。

通常所说的分子间作用力以及其特点，主要指的是分子间引力。荷兰物理学家，范德华（Van der Waals）早在 1873 年就提出分子间有引力存在，因此称为范德华引力。关于范德华引力的本质，分别由葛生（W. H. Keeson），德拜（P. Debye）和伦敦（F. Landon）作了比较深入的研究。我国量子化学家唐敖庆和孙家钟，对范德华力作了比较全面的处理，使葛生力、德拜力和伦敦力包含在他们的统一处理之中。

1. 范德华力的本质

(1) 取向力（葛生力）

极性分子永久偶极矩间的静电吸引作用。1921 年葛生给出这种平均静电作用能为

$$V_K = -\frac{2}{3}\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 kTR^6} \qquad (6\text{-}28)$$

式中 μ_1、μ_2——相互作用分子的永久偶极矩；

R——偶极矩中心距离；

k——波尔兹曼常数；

T——绝对温度。负值表示吸引作用使体系能量降低。

由式 (6-28) 看出，静电作用能 V_K 随 R^{-6}成比例变化，这一点已被分子束实验证实。

为使体系势能趋于降低，极性分子有按吸引取向，规则排列的

趋势，而分子热运动则要打乱这种取向，在常温下偶极矩的取向作用大于无序热运动，因而 $V_k < 0$；在高温时则热运动破坏了偶极取向，使 $V_K \to 0$，这时取向力已不存在，因此 V_K 与 T 成反比。

对于同类分子，$\mu = \mu_1 = \mu_2$，则有

$$V_K = -\frac{2}{3}\frac{\mu^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 kTR^6} \qquad (6\text{-}29)$$

显然非极性分子之间不存在取向作用力。

(2) 诱导力（德拜力）

偶极矩与诱导偶极矩的吸引作用。极性分子的永久偶极矩对另一个分子（可以是极性分子也可以是非极性分子）的极化，产生的诱导偶极矩与永久偶极矩的方向是一致的。不需要考虑热运动的影响，而且是吸引作用。1920 年德拜导出偶极-诱导偶极的平均作用能 V_D 为：

$$V_D = -\frac{\alpha_2\mu_1^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 R^6} \qquad (6\text{-}30)$$

从式 (6-30) 看出 V_D 与极性分子的偶极矩 μ_1，另一分子的极化率 α_2 成正比，也与 R^{-6}成正比。

对于两个极性分子之间的相互作用，除了取向作用能之外，同时也会产生诱导作用能，在这种情况下，式 (6-30) 即成为

$$V_D = -\frac{\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 R^6} \qquad (6\text{-}31)$$

若为同种极性分子，则 $\mu_1 = \mu_2 = \mu$，$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$，即

$$V_D = -\frac{2\alpha\mu^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 R^6} \qquad (6\text{-}32)$$

(3) 色散力（伦敦力）

取向作用、诱导作用至少有一个分子是极性分子，然而许多非极性分子，仍然有吸引作用存在，并且作用能不算小。还有极性分子间相互作用能，由取向作用和诱导作用能计算结果小于实验测定值，这些都说明分子间还存在第三种作用能——色散能。

非极性分子虽然没有永久偶极矩，因为电子与原子核的运动，其

运动方向和位移大小在不断变化，因此可能产生瞬时正、负电荷中心不重合，形成瞬时偶极矩。若某分子产生瞬时偶极矩为 μ_1，它可以诱导另一个分子出现瞬时偶极矩 μ_2，彼此发生瞬时吸引，其吸引能大小取决于第一个分子的电离能 I_1，还取决于另一个分子的极化率 α_2，α_2 的大小给出了该分子被极化的程度，即与诱导偶极矩 μ_2 的大小有关。由于每个分子都可能产生瞬时偶极矩，因此，这种影响是相互的，所以也与第一个分子的极化率 α_1，另一个分子的电离能 I_2 有关。1930 年伦敦得出非极性分子间相互作用能的表示式，其中包括的数学项与光的色散公式相似，因此称色散能。它的精确式十分复杂，采用合理的近似得出：

$$V_L=-\frac{3}{2}\left(\frac{I_1I_2}{I_1+I_2}\right)\frac{\alpha_1\alpha_2}{(4\pi\varepsilon_0)^2R^6} \tag{6-33}$$

对于同类分子，

$$V_L=-\frac{3}{4}\frac{\alpha^2 I}{(4\pi\varepsilon_0)^2R^6} \tag{6-34}$$

式中 I——分子电离能，$kJ\cdot mol^{-1}$或 eV。

其它符号同前。

例如两甲烷分子相距为 30pm，甲烷的电离能近似为 $670kJ\cdot mol^{-1}$（7eV）、$\alpha'=\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}=2.6\times10^{-30}m^3$，于是由式（6-34）得到甲烷分子的色散能为 $V_L=-4.7kJ\cdot mol^{-1}$。

显然极性分子之间也存在着色散能。

（4）三种作用能的比较

表 6.5 范德华引力的分配

分子	偶极矩 $10^{-30}C\cdot m$	极化率 $10^{-40}C\cdot m\cdot V^{-1}$	E_K $kJ\cdot mol^{-1}$	E_D $kJ\cdot mol^{-1}$	E_L $kJ\cdot mol^{-1}$	E $kJ\cdot mol^{-1}$
Ar	0	1.81	0.000	0.000	8.49	8.49
CO	0.40	2.21	0.003	0.008	8.74	8.75
HI	1.27	6.01	0.025	0.113	25.8	25.9
HBr	2.60	3.98	0.686	0.502	21.9	23.1
HCl	3.43	2.93	3.30	1.00	16.8	21.1
NH_3	5.00	2.46	13.3	1.55	14.9	29.8
H_2O	6.14	1.65	36.3	1.92	8.99	47.2

根据以上分析，范德华引力有三种：取向力、诱导力和色散力。分子间总的作用能为：

$$V=V_K+V_D+V_L \tag{6-35}$$

对于同类分子，分子间作用能为：

$$V=-\frac{2}{(4\pi\varepsilon_0)^2R^6}\left(\frac{\mu^4}{3kT}+\alpha\mu^2+\frac{3}{8}\alpha^2 I\right) \tag{6-36}$$

从表 6.5 可以看三种作用能，在某些物质的分配情况，对于极性分子三种作用能都存在，对于非极性分子只存在色散能。对于大多数分子而言，色散能是主要的。只有偶极矩很大的分子，如水、氨等其取向力才是主要的。

2. 兰纳-琼斯（Lennard-Jones）势

已经指出分子间作用力，包括吸引与排斥两种力，上一节只讨论了分子间引力即范德华引力，是不全面的。兰纳-琼斯考虑了这两个方面的因素，给出了分子间作用能表达式被称为兰纳-琼斯势，记为 LJ（12-6），表示为

$$V(R)=4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right] \tag{6-37}$$

由式（6-37）看出当 $V(R)=0$ 时，$\frac{\sigma}{R}=1$，即 $\sigma=R$，所以 σ 是当 $V(R)=0$ 时两分子的距离，ε 是势阱深度。

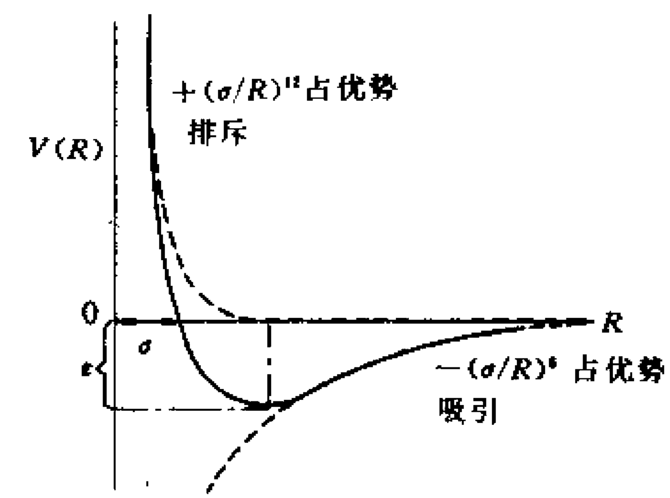


图 6.7 兰纳-琼斯（12.6）势

见图 6.7，由图中看出，式（6-37）中第一项表示短程排斥力，当 R。

$<\sigma$ 时，$(\frac{\sigma}{R})^{12}$ 比 $(\frac{\sigma}{R})^{6}$ 大得多，第一项起支配作用，表现为排斥力。当 $R>\sigma$ 时，$(\frac{\sigma}{R})^{12}$ 比 $(\frac{\sigma}{R})^{6}$ 小得多，第二项起支配作用，$V(R)$ 为负值，表现为吸引作用，吸引作用发生在比化学键长大得多的范围。

ε 与 σ 可由实验求出，ε 一般常用 ε/k 表示，k 是波尔兹曼常数，见表 6.6。

表 6.6 兰纳-琼斯势的参数

物质	(ε/k) /k	σ/pm	物质	(ε/k) /k	σ/pm
He	10.22	258	O_2	113	343
Ne	35.7	279	N_2	91.5	368
Ar	124	342	Cl_2	357	412
Xe	229	406	Br_2	520	427
H_2	33.3	297	CO_2	190	400

对于不同分子 A 与 B 的 ε_{AB}、σ_{AB} 可由式（6-38）计算：

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{k}=(\frac{\varepsilon_A}{k}+\frac{\varepsilon_B}{k})^{\frac{1}{2}} \qquad (6\text{-}38)$$

$$\sigma_{AB}=\frac{1}{2}(\sigma_A+\sigma_B) \qquad (6\text{-}39)$$

如果缺少 ε/k 和 σ 时，可由式（6-40）近似估算：

$$\frac{\varepsilon}{k}=0.75T_c \qquad (6\text{-}40)$$

$$\sigma=\frac{5}{6}V_c^{\frac{1}{3}} \qquad (6\text{-}41)$$

式中 T_c——临界温度，K。

V_c——临界体积，cm^3/g。

兰纳-琼斯势函数是表示分子间相互作用势能的一种近似模型。同分子作用势能的实验值相比，仍然有一定差距，特别是用不同实验方法求得的 ε/k，σ 相差较大，因此在选用数据进行计算时要用同一方法测得的数据。

3. 分子间作用力对物质物理性质的影响

物质的许多物理性质，如熔点、沸点、熔化热、汽化热、吸附、

粘度等都与分子间作用力有关。

（1）对熔点、沸点、熔化热、汽化热的影响

分子可以聚集成固体、液体和气体。同一种物质按分子间作用力大小，固体>液体>气体。一般，液体的许多性质更接近于固体，如密度、热容、压缩系数等与固体接近，例如固体苯的热容为 $112Jmol^{-1}\cdot K^{-1}$，而液体苯的热容为 $126Jmol^{-1}\cdot K^{-1}$，两者相差不大。因为通常固体熔化成液体时只破坏了分子的近程有序，分子间距离大约增加了 3～4%，所以分子间作用力只是部分削弱，降低值不是很大。而物质汽化后，分子间距离比液体增大好多倍，分子间作用力几乎大部分消失。因此同一物质的汽化热比熔化热大得多。例如金属钠熔化热为 $2.64kJ\cdot mol^{-1}$，而汽化热为 $97.5kJ\cdot mol^{-1}$。但因实际气体分子间仍有作用力存在。所以实际气体偏离理想气体。

通常是固体分子间作用力愈大，熔点愈高，熔化热愈大；液体的分子间作用力愈大，沸点愈高，汽化热愈大。例如 F_2、Cl_2、Br_2、I_2 的极化率和色散能依次增大，其熔点、熔化热、沸点、汽化热也依次增大。

（2）吸附

吸附可以发生在各种不同的相界面，如气-固、液-固，气-液和液-液等界面上。按吸附作用力性质不同，可将吸附分为物理吸附和化学吸附。

产生物理吸附的作用力是分子间力，由于它普遍存在于分子之间，因此，一般吸附剂往往可以吸附许多不同种类的气体，使物理吸附不具有选择性。因为吸附剂与吸附质种类的不同，分子间引力大小各异，可使吸附量千差万别。例如 288K 时，在活性炭上二氧化碳吸附量是氢的 10 倍以上。

物理吸附很类似于蒸气的凝聚和气体的液化。经验表明，愈易液化的气体，即分子间作用力大的气体，愈容易被吸附。总之由于分子间作用力较弱，使被吸附的分子结构变化不大，接近于气体的分子状态，因此它对再碰撞上去的分子，仍保持原分子间作用力，所以物理吸附可以发生单分子层吸附，也可以发生多分子层吸附、正

由于分子间力较弱，解吸也较容易。

常用的吸附剂有分子筛、硅胶、活性炭，分子筛和硅胶表面有很强的极性基团（Si—O，Si—OH 等），对极性分子，如水，有很强的吸附力，对非极性分子如氮，有机溶剂吸附力很弱，工业上常用这些物质作干燥剂，脱除氮、氩气体或有机溶剂中的水分，活性炭多用于脱色。

4. 原子和基团的范德华半径与分子的大小和形状

（1）原子和基团的范德华半径

已指出分子间作用力包括吸引与排斥两种力，兰纳-琼斯关系式较全面地概括了分子间的相互作用，当分子间距离很小时表现为排斥力，当分子间距离较大时表现为吸引力。当引力与斥力达到平衡时分子间势能最低，它们对应的分子间的距离即为平衡距离。分子处在平衡距离时，相邻分子相距最近的原子间距离，即为两原子的范德华半径之和。通常认为晶体分子处于平衡状态，所以一般可用 X 射线衍射测得范德华半径。同一元素的原子在不同化合物和晶体中，范德华半径的数值可能不同，而且在外界的温度、压力条件不同时范德华半径也会不同，有时同一晶体中不同部位的范德华半径也会不同。这些变化一般在 5%以内。例如氯在足够低的温度下，它结晶成为分子晶体，晶体中氯分子作层状排列，在同一层相邻氯分子间最近的两氯原子（Cl-Cl）的距离是 334pm，在相邻两层分子之间相邻氯分子的距离是 369pm，因此氯的范德华半径是 334pm/2 与

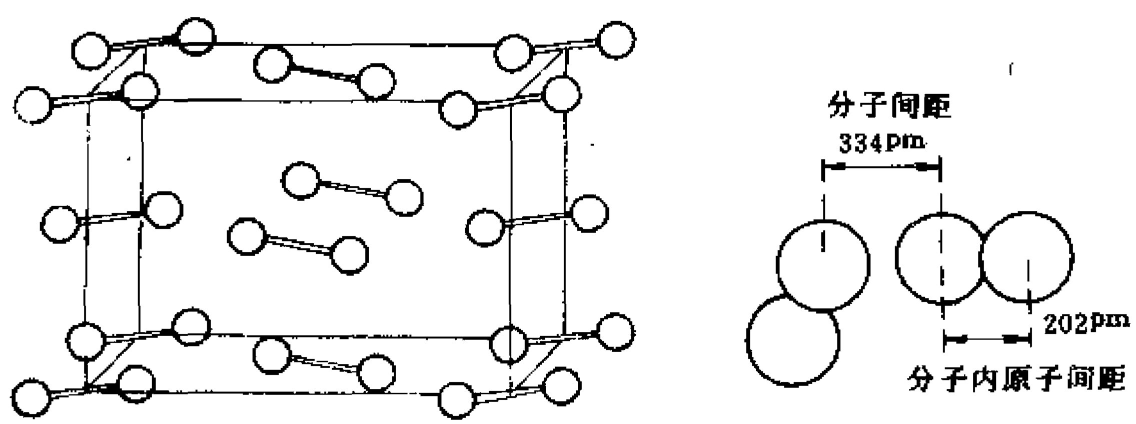


图 6.8　氯的晶体结构

369pm/2 之间，一般取 180pm。而在同一晶体氯分子中氯-氯距离是 202pm，这是氯分子的共价键长，所以氯原子的共价半径是 101pm，见图 6.8。可以看出范德华半径比共价半径大得多。

范德华半径比共价半径大，变动范围也大。现在应用最广泛的是鲍林（Pauling）给出的数值。而数值最全，被一些人认为比较合适的范德华半径是由宾迪（Bondi）所给定的数值。表 6.7 列出一些原子和基团的范德华半径。人们可根据需要，选用其中的一套，但不宜混用。

表 6.7　一些原子和基团的范德华半径①，pm

原子	r_B	r_P	原子	r_B	r_P	原子	r_B	r_P
H	(120)	120	N	155	150	Ar	188	192
Li	(182)		P	180	190	Kr	202	198
Na	(227)		As	185	200	Xe	216	218
K	(275)		Sb	190	220	Cu	(143)	
Mg	(173)		Bi	187		Ag	(172)	
B	(213)		O	152	140	Au	(166)	
Al	(251)		S	180	184	Zn	139	
Ga	(251)		Se	190	200	Cd	162	
In	(255)		Te	206	220	Hg	170	
Tl	(196)		F	147	135	Ni	(163)	
C	(170)	172	Cl	175	180	Pd	(163)	
Si	210		Br	185	195	Pt	(175)	
Ge	219		I	198	215	CH_3		200
Sn	(227)		He	140	140			
Pb	(202)		Ne	154	154			

① r_B 表示由 Bondi 所给的值，加括号表示精确度较差，参看 A.Bondi，*J.Phys.Chem*，68，441（1964），80，3006（1966）。r_p 表示 Pauling 所给的值，参看 L. Pauling，"The Nature of the Chemical Bond"，3rd. ed.，（1960）。

根据鲍林所给的范德华半径值，卤素原子 X 和 O，S，Se，Te 等原子的范德华半径，分别和它们相应的一价负离子 X^- 和二价负离子 O^{2-}，S^{2-}，Se^{2-}，Te^{2-} 的离子半径相近。例如氯（Cl）原子的范德华半径为 180pm，氯负离子（Cl^-）半径是 181pm，氧（O）原子

的范德华半径为 140pm，氧负离子（O^{2-}）的半径为 140pm。这是由于在离子晶体中，氯负离子（Cl^-）间的接触情况与含氯分子中氯原子在非键方向电子云的状况相似。

在分子晶体中、分子内原子间距离是共价半径，而分子间距离是范德华半径，这两个数据一起使用，才能说明分子晶体的结构。

（2）分子的大小和形状

范德华半径能给出分于的形状。利用分子的范德华半径，加上共价半径和键角可以得出分子的形状与大小。具体作法如下：

（i）由共价半径相加，求出分于中原子间距离，配合键角搭出分于的骨架结构。

（ii）以每个原子为中心，以范德华半径为半径画球，这些球相截后所形成的外部球面，就是分子存在于晶体中的形状，如二氯乙烯，先由碳（C）、氢（H）、氯（Cl）原子半径结合键角搭出分于骨架，再以 H、C、Cl 为中心，以相应的范德华半径画球，得出二氯乙烯的形状，见图 6. 9。图 6. 10 示出几种分子的形状。

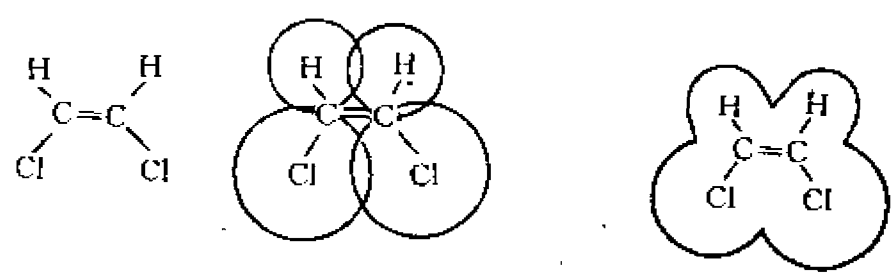


图 6.9　二氯乙烯分子的形状

分于的形状和大小具有重要的应用价值，在研究空间阻碍、测定催化剂比表面和选用分子筛类型时是必须考虑的因素。

空间阻碍是基本的化学效应之一，它表示分子内部基团之间的相互排斥作用，影响分子的构型和性质的一种效应。在一系列有机反应中，由于空间阻碍的存在，减少基团相互作用的机会，影响反应的进行。了解分子基团的大小与形状，对研究分子中基团的空间阻碍效应是很有帮助的。

测定催化剂比表面积是评价催化剂的一个重要参数。常用能被催化剂单层且饱和吸附气体，在已知气体分子截面的情况下，根据吸附量计算催化剂比表面积。

分子筛常被用作为干燥剂与催化剂，它所能吸附的分子，其大小必须小于分子筛孔径，因此了解分子的形状和大小，对选用合适的分子筛是必需的。

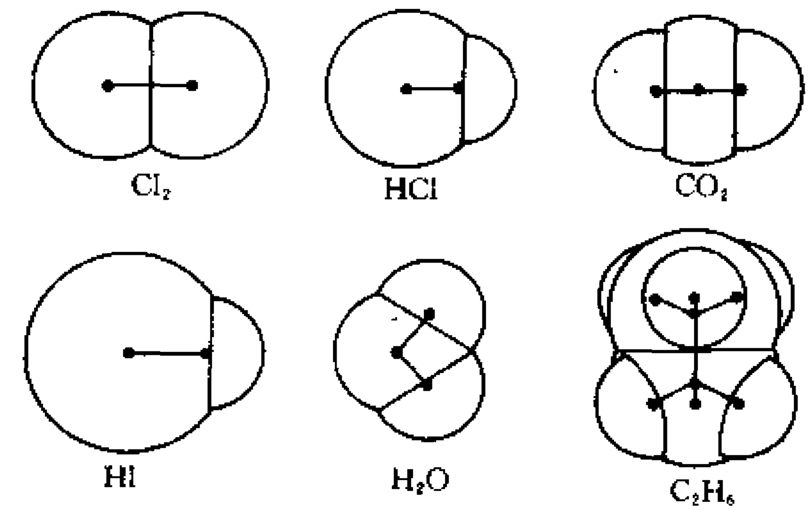


图 6.10　分子的大小和形状

四、弱化学键作用

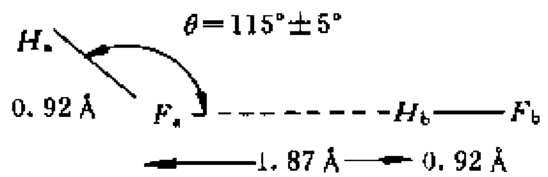
分子间作用力属于物理作用，其特点是无方向性、无饱和性、作用能比较小，大约在 25kJ · mol^{-1}左右，原子间的键合作用是化学作用，有方向性和饱和性，键能比较大，一般在 200～600kJ · mol^{-1}。在分子间作用力与化学键作用之间还存在着较弱的化学键作用，这种作用有饱和性和方向性，但作用能比化学键能小得多，却比分子间作用能大，主要包括氢键及分于间配键。这些弱化学键，虽然键能不很大，但对物质的物理化学性质却有较大的影响。

1. 氢键

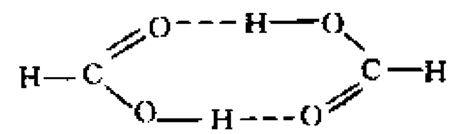
（1）氢键存在的根据

实验证明，有些物质的分子不仅在液相，甚至在气相都处在紧密的缔合状态中，例如氟化氢气相为二聚体 $(HF)_2$，甲酸、乙酸气

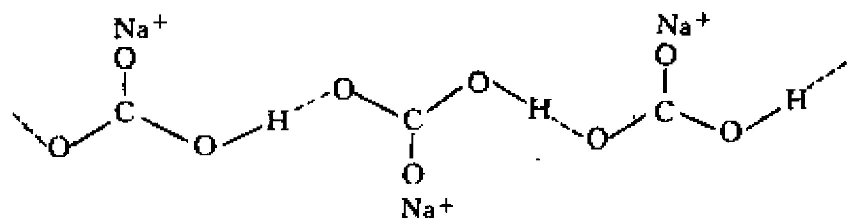
相成对缔合，NH_3 与 HF 缔合成 $NH_3 \cdot HF$。破坏二聚体需要较大的能量，如破坏甲酸二聚体需要 $50kJ \cdot mol^{-1}$。这一数值超过一般范德华引力。对 $(HF)_2$，甲酸二聚体电子衍射法测得结构为



氟二氢二聚物$(HF)_2$



甲酸二聚物$(HCOOH)_2$



$NaHCO_3$ 晶体中氢键成链状

这表明在 $(HF)_2$ 有 H—F⋯O 键形成，在 $(HCOOH)_2$ 及 $NaHCO_3$ 晶体中有 O—H⋯O 键形成，这种类型的键称为氢键。

乙醇 (CH_3COOH) 和二甲醚 ($CH_3—O—CH_3$) 是同分异构物，但乙醇的沸点是 78℃，汽化热是 $42.8kJ \cdot mol^{-1}$，二甲醚的沸点是 −24℃，汽化热是 $18.9kJ \cdot mol^{-1}$。可以看出乙醇的沸点、汽化热比二甲醚大得多，这说明乙醇分子间作用明显大于二甲醚。如此大的差别，难以用一般范德华引力来说明。其原因是乙醇形成 O—H⋯O 氢键，而二甲醚碳上的氢难以形成氢键。

(2) 氢键的本质

氢键是氢分子参与形成一种相当弱的化学键。同时氢原子在与电负性很大的原子 X 以共价键相结合，还可以同另外一个电负性大的原子 Y 形成一个弱的键，X—H⋯Y 这种键称为氢键。X、Y 可以是 F、O、N 等电负性大、半径小的原子，但在某些特殊情况下，Cl、C 原子也可以形成氢键。表 6.8 列出一些氢键的键能和键长。

氢键的特点是：键能一般为 $50kJ \cdot mol^{-1}$，比化学键能小的多，但比分子间力大些；氢键长，即 X—Y 之间距离比范德华半径之和

小，但比共价半径之和大得多，例如甲酸氢键 O—H⋯O 中的 O—O 之距为 267pm，氧原子的范德华半径之和是 350pm，共价半径之和是 162pm；在绝大多数氢键中，氢原子不正好位于 X—H⋯Y 中点，而是偏近一个原子，例如甲酸氢键中 O—H 距离为 104pm，H⋯O 距离为 163pm；在一般情况下 X—H⋯Y 尽可能在一条直线上；氢键与

表 6.8 一些氢键的键能和键长

氢键	化合物	键能 $kJ \cdot mol^{-1}$	键长 (x—y) /pm
F—H⋯F	气体 $(HF)_2$	28.0	255
	固体 $(HF)_n$ n>5	28.0	270
O—H⋯O	水	18.8	285
	冰	18.8	276
	CH_3OH，CH_3CH_2OH	25.9	270
	$(HCOOH)_2$	29.3	267
N—H⋯F	NH_4F	20.9	268
N—H⋯N	NH_3	5.4	338

分子间作用力最大的差别在于有饱和性和方向性，即每个氢在一般情况下，只能邻近两个电负性大的 X、Y 原子。

最近对 $(HF)_2$ 量子力学研究结果给出，至少有四种类型的作用对氢键有贡献。

(i) 在氟化氢 (HF) 分子中，因氢原子只有一个电子，而半径又小，氟原子具有较大的电负性，氟化氢分子是具有很大偶极矩的分子，因此氟化氢分子之间有较强的取向力存在，这种作用使 F—H⋯F—H 成直线排列。

(ii) 一个分子的氟化氢的 HOMO 与另一个分子的 LUMO 之间发生电荷转移作用。

(iii) 氟化氢分子间的电子云密度重叠排斥作用。

(iv) 氟化氢分子之间诱导偶极作用。

计算结果表明，取向力作用能是最重要，约 $-25kJ \cdot mol^{-1}$，电

荷转移作用能约－12.5kJ·mol^{-1}，电子排斥作用能约12.5kJ·mol^{-1}，几乎与电荷转移作用能相抵消。诱导偶极作用能只能使二聚物稍加稳定，因此$(HF)_2$中总的氢键作用能约为－25kJ·mol^{-1}。对于其他一些氢键体系的计算，一般也认为取向作用能是主要的。

通过以上分析可以看出氢键的本质：X－H基本上是共价键，而H…Y具有分子轨道的重叠作用，发生电荷转移，这说明了氢键的饱和性和方向性；同时H…Y还具有取向力、诱导力和电子间排斥力，这说明氢键包含有分子间作用力成分。

(3) 氢键的类型

氢键分为分子间氢键和分子内氢键两种类型。

分子间氢键是一个分子的X－H与另一个分子的Y作用而形成的氢键。前面提到的气相$(HF)_2$、$(HCOOH)_2$、$HF·NH_3$，液相中的水、醇、酸，以固体中的$(HF)_n$、冰等都是分子间氢键。在冰中每个氧原子按四面体与其他四个氧原子相邻接，而在每两氧原子的联线上有一个氢原子，但氢原子不在联线的中点，如图6.11所示。因此冰的结构比较疏松，密度亦比水小。冰溶化成水时，部分氢键遭到破坏。结构趋于致密，因此水的密度比冰大。但水中仍保存大量的氢键，水中仍有小的四面体结构集团，这些小集团可以不断改组，水比硫化氢等沸点高很多，就是由于形成分子间氢键的缘故。

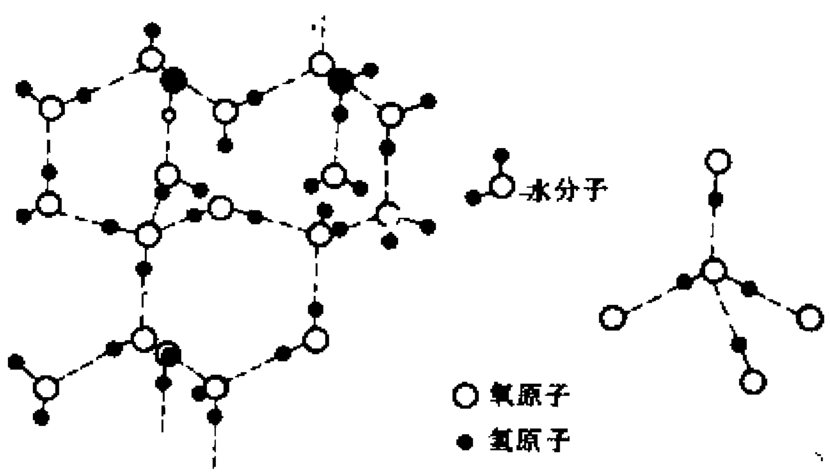


图6.11 冰中氢键的四面体向架型结构

分子内氢键，一个分子的X－H与分子内部的Y作用而形成的氢键。通常在苯酚的邻位上有$-NO_2$、$-COOH$、$-CHO$、$-CONH_2$、$-COCH_3$等基团可以形成分子内氢键，而取代基位于间、对位，因距离太远，则不易形成氢键。分子内氢键不可能在一条直线上，见图6.12。

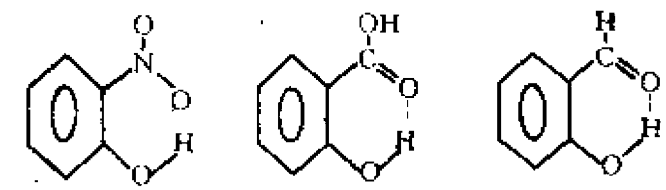


图6.12 分子内氢键示例

氢键的形成条件不象共价键那样严格，结构参数如键长、键角等可在一定范围内变化，具有一定的适应性与灵活性，氢键能虽然不大，但对物质的一些物理化学性质影响却很大。

(4) 氢键对物质物理化学性质的影响

分子间生成氢键时，一般熔点、沸点、熔化热、气化热、表面张力、粘度等都增大，蒸气压则减少，例如，前已述及水的熔点、沸点都比硫化氢(H_2S)高得多。分子间氢键是分子缔合的主要原因，如$(HF)_2$、$(HCOOH)_2$等。若溶质和溶剂可形成分子间氢键，则溶解度增大，例如水与乙醇能任意互溶，而水与乙醚则不互溶。

氢键也影响晶体的结构，在形成氢键型晶体时，由于氢键具有方向性，可以强烈地影响分子的堆积，如在$NaHCO_3$晶体中，因分子间氢键而连接成链状结构，α-草酸连接成层状结构，特别是冰中四面体骨架结构是氢键影响分子晶体结构的典型例证。

分子内氢键的特点是使熔点、沸点、熔化热、汽化热、升华热减少，如邻位硝基苯酚，其熔点45℃，升华热73.2kJ·mol^{-1}；而间位硝基苯酚，其熔点为96℃，升华热为91.5kJ·mol^{-1}；对位则为114℃，87.8kJ·mol^{-1}（间位、对位不形成氢键）。分子内氢键也会影响溶解度，如邻位硝基苯酚比其间、对位更不易溶于水，更易

溶于非极性溶剂苯中。

分子内氢键的形成也会影响酸碱性，例如 NH_4OH 因形成分子内氢键，主要以 $H_3N—H\cdots O—H$ 形式存在，而以离子形式 $NH_4^+OH^-$ 存在较少，所以它是弱碱。同样 RNH_3OH、R_2NH_2OH、R_3NHOH 都有分子内氢键 $N—H\cdots O$，它们也都是弱碱。但是在 R_4NOH 中不可能有分子内氢键 $N—H\cdots O$，主要以离子形式 $(NR_4)^+OH^-$ 存在，故是强碱。

氢键存在非常广泛，认识氢键对了解含氢键物质的物理化学性质具有重要意义。

2. 分子间配键

在一类配合物，由分子与分子结合而成。通常由容易给出电子的分子（电子给予体或路易斯碱），同容易接受电子的分子（电子接受体或路易斯酸），两个或多个分子结合成新的分子。被称为分子间配合物。典型的例子如 $BF_3\leftarrow NH_3$ 配合物。从价键理论的观点来分析：NH_3 有非键电子对，它与分子结合较弱，相应的电离能较低，它是电子给予体。BF_3 有低势能的空轨道，有较大的电子亲和能，两者结合成 $BF_3\cdot NH_3$ 分子。

这种分子间配合物键能较低，比分子间作用力大些，较化学键能小得多，介于两者之间。它不同于共价配位键，共价配位键是由一个原子提供一对电子，另一个原子提供空轨道而形成的一种原子间作用，共价配位键能通常较分子间力大得多。分子间配键有以下几种类型：

(i) 具有非键孤对电子的给予体分子，同具有空轨道的接受体分子之间的作用，如 $R_3N\cdot BCl_3$；

(ii) 具有成键 π 轨道的给予体分子，同具有反键 σ 轨道的接受体分子之间的作用，如 $C_6H_6I_2$；

(iii) 具有成键 π 轨道的给予体分子，同具有反键 π 轨道的接受体分子之间的作用，如 $C_6H_6(CN)_2C=C(CN)_2$。

电子给予体与接受体配合物，具有不同于各组分分子的物理化学性质。例如氢醌无色，苯醌黄色，而醌氢醌则具有一种特征的金

绿色。同样碘-苯溶液，在 300nm 处有一紫外吸收带，但无论在碘或在苯中，在该光谱区都无吸收带出现。

醌氢醌给予体轨道与接受体轨道都是离域的 π 分子轨道，氢醌用最高占有 π 分子轨道（HOMO）与苯醌最低空的 π 分子轨道（LUMO）发生重叠，两个轨道在离域区域重叠，形成分子间配键，如图 6.13。其配键结合能为（$8\sim42kJ\cdot mol^{-1}$）范围，同分子间力相接近。同样 $BF_3\cdot NH_3$ 分子间配键能也不算大，用分子轨道理论计算得出 $F_3B\cdot NH_3$ 分解成 BF_3，NH_3 的离解能是 $123kJ\cdot mol^{-1}$，仅是 $CH_3—CH_3$ 键能的 1/3，B—N 键的键力常数是 C—C 键的 1/2。

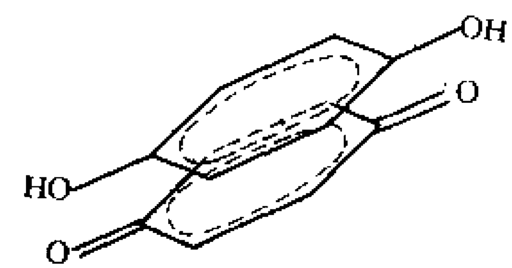


图 6.13 醌氢醌的结构

可以看出分子间配键是一种弱键，但它对研究溶剂化作用，催化吸附是很有意义的。

五、基本例题解

(1) 甲烷在标准状况下，相对介电常数为 $\varepsilon_r=1.00086$，求甲烷分子的极化率体积。

解：理想气体 $V_m=\dfrac{RT}{P}$

由式（6-10）

$$\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}\cdot\frac{M}{\rho}=\frac{L\alpha}{3\varepsilon_0}$$

$\dfrac{M}{\rho}=V_m=\dfrac{RT}{P}$，代入上式

$$\frac{(\varepsilon_r-1)}{(\varepsilon_r+2)}\cdot\frac{RT}{P}=\frac{L\alpha}{3\varepsilon_0},\quad \alpha=3\varepsilon_0\frac{(\varepsilon_r-1)}{(\varepsilon_r+2)}\frac{RT}{PL}$$

$$\alpha'=\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}=\frac{3}{4\pi}\frac{(\varepsilon_r-1)}{(\varepsilon_r+2)}\cdot\frac{kT}{P}$$

$$=\frac{3\times(1.00086-1)\times1.381\times10^{-23}\times273}{4\times3.14\times(1.00086+2)\times101.32\times10^3}$$

$=2.55\times10^{-30}\text{m}^3$

(2) 在 298K，波长为 600nm 的光在苯中的折射率 1.498，苯的密度 $\rho=0.874\times10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，求苯在 600nm 的平均极化率。

解：由式（6-19）

$$R_m=\frac{n^2-1}{n^2+1}\frac{M}{\rho}=\frac{L\alpha_e}{3\varepsilon_0}$$

$$R_m=\frac{(1.498^2-1)}{(1.498^2+2)}\cdot\frac{78.1\times10^{-3}}{0.874\times10^3}=26.2\times10^{-6}\text{m}^3\text{mol}^{-1}$$

$$R_m=\frac{L\bar{\alpha}}{3\varepsilon_0}$$

$$\bar{\alpha}=\frac{3\times26.2\times10^{-6}\times8.854\times10^{-12}}{6.02\times10^{23}}$$

$$=1.16\times10^{-39}\text{C}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^2$$

(3) 氙的电离能 $I_1=12.13\text{eV}$，极化体积 $\alpha=\alpha/4\pi\varepsilon_0=4.00\times10^{-30}\text{m}^3$，求一对氙原子相距 350pm（约是氙晶体在 100K 时的原子间距）时的伦敦作用能。

解：对于同种原子，伦敦力，〔见式 6-34〕为

$$V_L=-\frac{3}{4}\frac{\alpha^2 I}{(4\pi\varepsilon_0)^2R^6}$$

$$=-\frac{3\times12.3\times1.60\times10^{-19}\times4.00\times10^{-30}}{4\times(350\times10^{-12})^6}$$

$$=1.28\times10^{-20}\text{J}$$

$$=7700\text{Jmol}^{-1}$$

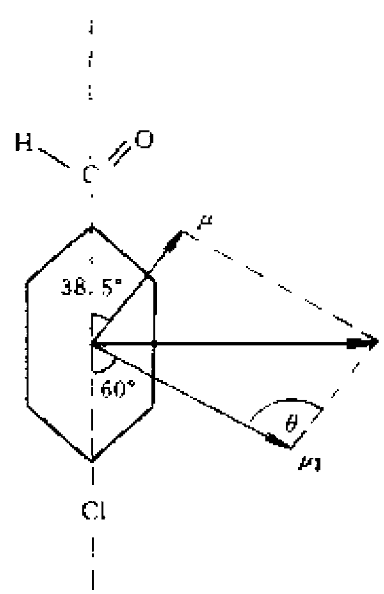


图 6.14 苯甲醛的数据图

(4) 根据图 6.14 数据，求出间氯苯甲醛的偶极矩。

解：由图 6.14 得出 $\theta=98.5°$，查得苯甲醛偶极矩 $\mu_1=9.94\times10^{-30}\text{cm}$，氯苯偶极矩 $\mu_2=5.30\times10^{-30}\text{cm}$

代入下式，得

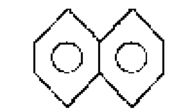
$$\mu^2=\mu_1^2+\mu_2^2+2\mu_1\mu_2\cos\theta$$

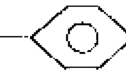
$$=[(9.94)^2+(5.30)^2+2\times9.94\times5.30\cos98.5°]\times10^{-60}$$

$$\mu=11.93\times10^{-30}\text{c}\cdot\text{m}$$

习　　题

6.1 指出下列分子哪些是极性分子？哪些是非极性分子：

CO，CO_2，NO，NO_2，SO_2，SF_4，CCl_4，，$CH_3CH=CH_2$，

$(CH_3)_2CO$，H_2N-$-NH_2$，$(CH_3)_3-CH$

6.2 甲醚的键角 110°，偶极矩 $4.31\times10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$，已知环氧乙烷的 C—O—C 键角为 61°（忽略 C—H 键矩效应）求环氧乙烷的偶极矩。

6.3 由题 6.2 数据，写出 CH_3OH 的偶极矩 μ 为 C—O—H 键角的函数。若实验测得 $\mu=5.46\times10^{-30}\text{cm}$，求键角。

6.4 已知 C_2H_5Br 的摩尔极化度 P 为 T 的函数。

T/K	203	223	243	263	283
$P/10^{-6}$ ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	104.2	99.1	94.5	90.5	80.8

求偶极矩与极化率。

6.5 甲苯的偶极矩为 0.4D，估算三种二甲苯的偶极矩。

6.6 在 101.32kPa，140～150℃范围内水蒸气的相对介电常数由下式给出：$\varepsilon_r=1.00785-1.6\times10^{-4}(t/℃-140)$，求水分子的偶极矩与极化率。

6.7 氯苯的偶极矩为 1.51D，极化率为 $1.23\times10^{-23}\text{cm}^3$，取密度为 $1.1732\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$，试计算在 25℃时的相对介电常数。

6.8 已知氯苯、苯甲醛、对氯苯甲醛的偶极矩分别为 $5.30\times10^{-30}\text{c}\cdot\text{m}$ (μ_1)，$9.94\times10^{-30}\text{c}\cdot\text{m}$ (μ_2)，$6.67\times10^{-30}\text{c}\cdot\text{m}$ (μ)，求 μ_1 与 μ_2 的夹角 θ。

6.9 已知 SO_2 在 101.32kPa 恒压条件下，273K 时介电常数 ε_r 是 1.00993，在 373K 时 1.00569，求 SO_2 的偶极矩。若 S—O 键矩为 2.80，求 O—S—O 键角。

6.10 在 298K，波长 600nm 的光，在苯中的折射率是 1.498，已知苯的密度 $\rho=0.874\times10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，求苯的平均极化率。

6.11 溴化氢在 273K、101.32kPa 相对介电常数为 1.00313，偶极矩为 $2.604\times10^{-30}\text{c}\cdot\text{m}$，求溴化氢的极化率。

6.12 O_2 (g) 的顺磁磁化率遵守居里定律，在 300K，压力为 101.32kPa，磁化率 $X=3.45\times10^{-3}$，O_2 (g) 的永久磁矩 μ_m 是多少？它表示多少个未配对电子自旋？

6.13 25℃，$CuSO_4\cdot5H_2O$ 的磁化率 $X=1.46\times10^{-3}$，Cu^{2+}离子的电子组态如何？

6.14 水的偶极矩 $\mu=6.18\times10^{-30}c\cdot m$，在 273K，两个水分子相距多远，使其取向作用能等于 kT。

6.15 水的极化体积 $\alpha'=\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}=1.48\times10^{-30}$，两个水分子距离 $R=325pm$ 时，求其诱导作用能。

6.16 已知 Ne，Ar 的极化体积分别为 0.392×10^{-30}、$1.630\times10^{-30}m^3$，电离能分别为 21.47eV，159.6eV。分别求相同原子间及不同原子间的伦敦作用能。

6.17 氮分子间作用能为 $V=AR^{-6}+BR^{-9}$，已知 $A=1.99\times10^{-77}Jm^6$，$B=9.90\times10^{-106}Jm^9$，求氮分子间作用能为 1kT，10kT 时两分子的最近距离为多少？

6.18 求 1mol 氮分子在 200K 和 10MPa 时，氮分子间的平均距离，再求 1mol 氮分子的兰纳-琼斯作用能。

第七章　分子光谱

一、分子光谱简介

分子光谱是对由分子发射出来的光或被分子所吸收的光进行分光得到的光谱。它是测定分子结构、对物质进行定性、定量分析的重要实验手段。分子光谱的一些实验结果成功地验证了量子力学的某些推断、分子轨道理论就是在分子光谱的实验数据基础上建立和发展起来的。

分子光谱和分子内部运动密切相关。在分子中除了象原子那样具有核能 E_n，电子运动能 E_e 和质心在空间的平动能 E_t 外，还有三种形式的能量：原子核之间的相对振动能 E_v，整个分子绕质心的转动能 E_r 和分子基团之间的内旋转能量 E_i。其中 E_n 在一般化学反应的实验条件下，不发生变化，E_i 又比较小可以不去考虑，E_t 是连续变化的不产生光谱，故在讨论分子光谱时其能量不计入。因此只需考虑整个分子的转动能 E_r，分子中原子核之间的相对振动能 E_v，分子中电子的运动能 E_e（主要是价电子）。

如果再考虑分子的转动、振动以及电子运动之间彼此的相互作用关系，那将是一个十分复杂的问题，但是分子光谱实验告诉我们，这些运动状态之间的作用关系并不十分密切，基本上可以分别考虑，因此可近似认为分子的能量 E 是这三种运动能量之和。

$$E=E_e+E_v+E_r \qquad (7\text{-}1)$$

分子的转动、振动和电子运动能量的变化是量子化的。当分子吸收或发射光时，能使分子从一个转动（或振动或电子）状态变化到另一个状态，发生能级之间跃迁，产生相应的分子光谱。

分子转动能级之间的跃迁产生转动光谱。分子转动能级的间隔很小，其数量级约为 10^{-4}～0.05eV，波数 $\tilde{\nu}$（波长的倒数）为 1～

400cm^{-1}，对应光的波长 λ 约为 1～0.0025cm。这种光谱在远红外或微波区，故称为远红外光波或微波谱。图 7.1 示出的是氯化氢气体的远红外光谱。

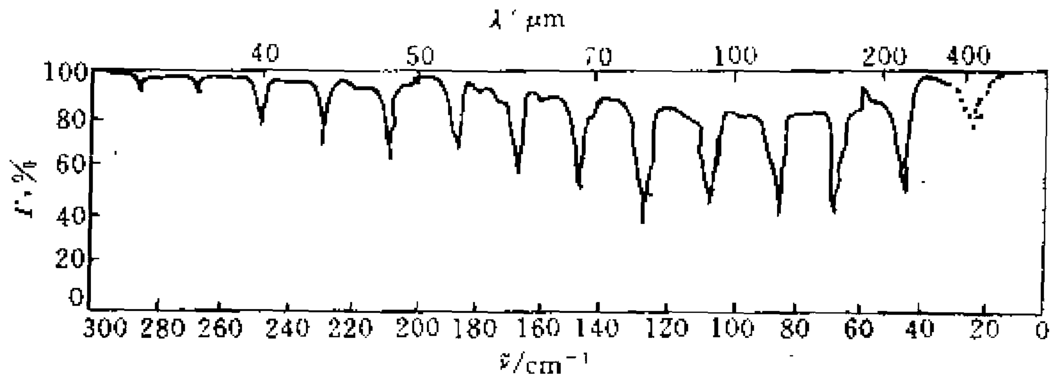


图 7.1 氯化氢气体的远红外光谱

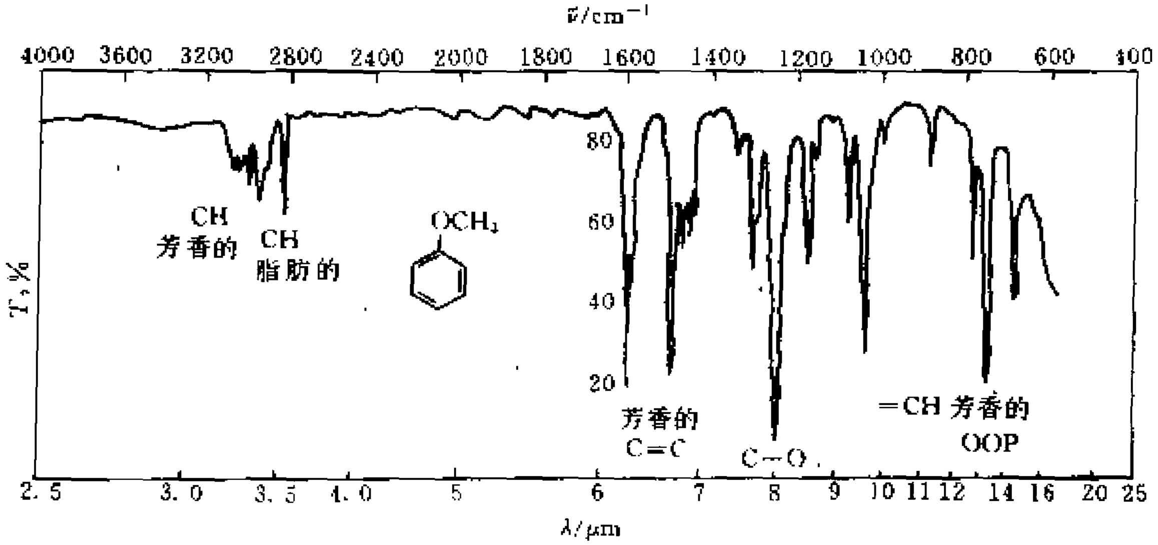


图 7.2 苯甲醚的红外光谱

OOP 面外弯曲振动（out of plane）

分子振动能级之间的跃迁产生的光谱称为振动光谱。分子振动能级的间隔一般为 0.05～1eV，波数 $\tilde{\nu}$ 为 400～10^{4}cm^{-1}，对应光的波长为 25～1μm。这种光谱在近红外光区，一般称为红外光谱，文献中简记为 IR（即 Infrared 之意）。图 7.2 示出的是苯甲醚的红外吸收光谱。

分子中电子运动能级之间的跃迁产生的光谱称为电子光谱。分子中电子能级间隔的数量级为 1～20eV，波数为 10^4～10^{5}cm^{-1}，对应光的波长为 1000～100nm。这种光谱位于紫外光区（λ<400nm）和

可见光区（λ=400～800nm），文献上简记为 UV（即 Ultra Vioet 之意）。

对转动、振动和电子能级的间隔进行比较可以发现，振动能级的间隔比转动能级约大 20～500 倍，电子能级间隔又比振动能级约大 10～20 倍，见图 7.3。

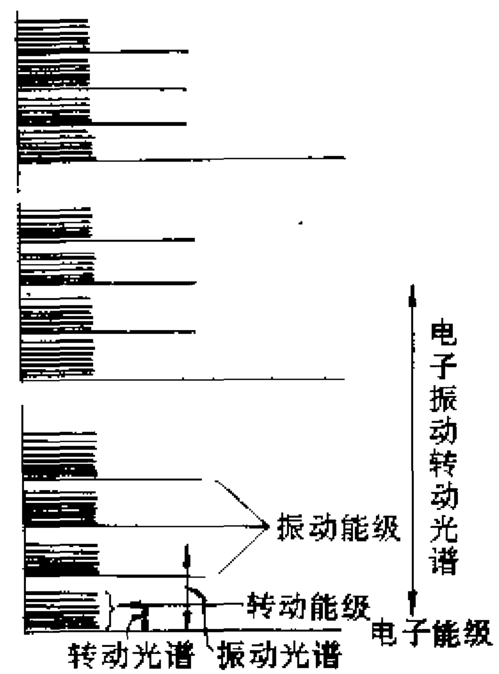


图 7.3 分子能级示意图

当用能量很低的远红外光照射分子时，分子吸收或发射的光的能量很低，有可能只引起转动能级的变化，呈线状光谱。图 7.4 示出 CN 分子的转动光谱。但是当用能量较高的近红外光照射分子可能引起振动能级变化时，当然也要引起转动能级的变化，这样两个振动能级之间的变化，就不止产生一条谱线，而是同时有许多条密集谱线（间隔与转动能级相当），组成一个光谱带，整个分子的振动光谱可包含若干个谱带，实际上是振动-转动光谱。同样，当用能量更高的紫外光或可见光照射分子引起电子能级变化时，必然伴随着分子的振动转动能级发生变化，实际上是电子-振动-转动光谱。这样两个电子能级的跃迁，得到的就不只是一条谱带，而是一系列谱带，

整个分子的电子光谱可包含若干个谱带系，称为带状光谱。形成带状光谱是分子光谱的特点，往往光谱带的一端谱线特别密集，构成一条明显的边界称为谱带头，谱带另一端密集程度逐渐减弱而没有明显边界。图 7.5 是温度在 900℃下，氯化银（AgCl）蒸气分子的吸收光谱，也是由许多光谱带组成的，该图由直线拍摄谱线的底板复制的，因此白色部分表示相应波长的光已被氯化银分子吸收，黑色部分表示相应波长的光没有被吸收。

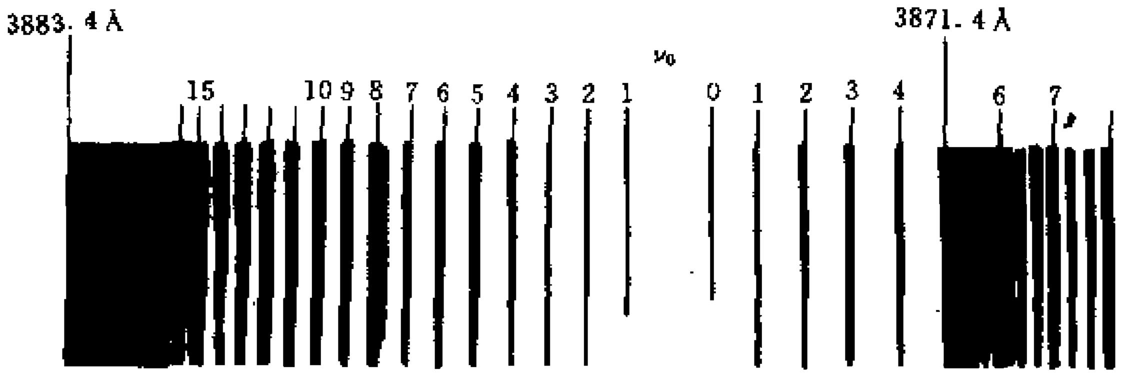


图 7.4　CN 分子的转动光谱



图 7.5　900℃的氯化银蒸气的吸收光谱

综上所述，当分子的转动、振动和电子能级发生变化时，伴随着吸收或发射一定波长范围的光，从而得到分子光谱。分子光谱包括电子光谱（紫外及可见光谱），振动光谱（红外光谱），转动光谱（远红外光谱、微波谱）。表 7.1 列出了分子光谱的各光谱区及波长范围。

在研究分子光谱的方法中主要是吸收光谱，所用仪器一般称分光光度计，光谱仪品种很多，其主要部件通常包括有光源、样品池、分光器、检测记录器等，如图 7.6 所示。光源产生连续变化的各种

表 7.1　光谱区和波长范围

光谱区	λ	$\tilde{\nu}$/cm^{-1}	E/eV
微　波	$30\sim10^{-1}$cm	$0.033\sim10$	$4\times10^{-6}\sim1.2\times10^{-3}$
远红外	$500\sim25\mu$m	$20\sim400$	$2.5\times10^{-3}\sim5\times10^{-2}$
中红外	$25\sim2.5\mu$m	$400\sim4000$	$5\times10^{-2}\sim5\times10^{-1}$
近红外	$2.5\sim1\mu$m	$4000\sim10000$	$0.5\sim1.24$
可　见	$800\sim400$nm	$1.25\times10^4\sim2.5\times10^4$	$1.55\sim3.1$
近紫外	$400\sim200$nm	$2.5\times10^4\sim5\times10^4$	$3.1\sim6.2$
远紫外	$200\sim100$nm	$5\times10^4\sim1\times10^5$	$6.2\sim12.4$

波长的光，通过样品之后，一部分被吸收，一部分透过，经过分光器中棱镜或光栅将各种波长的光分开之后，在检测器上测量出各种波长的光被吸收的多少，便得到吸收光谱。

另外一种获得分子光谱的方法是发射光谱，通过加热、放电、光照等方法，使分子由基态变为激发态，处于激发态的分子很不稳定，在极短的时间内（约 10^{-5}s）便跃迁到基态或低子激发态的能级上，并辐射出相应波长的光，便得到发射光谱。因为分子在室温时大多数处于电子运动和振动的基态能级，发射光谱需要高温激发分子，这往往使分子遭到破坏。另外，振动和转动的发射光谱比吸收光谱弱得多，不易测量。因此，分子光谱的研究中较少使用发射光谱实验方法，而原子光谱的研究中，主要应用发射光谱。

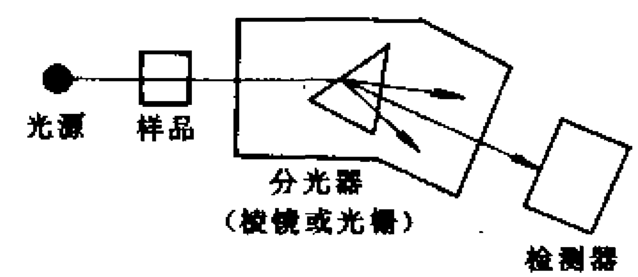


图 7.6　分光光度计示意图

目前分子光谱普遍应用于科学研究与工业生产中。特别是红外光谱在测定有机结构方面，紫外光谱在化学分析方面获得广泛的应用。

二、吸收光谱的几种表示法

1. 光的吸收基本定律 ——朗伯-比尔定律

吸收光谱的各种表示是以朗伯-比尔（Lambert-Beer）定律为基础的，这个定律是由实验观察而得到的。如图 7.7 所示。当一束波长为 λ，强度为 I' 的单色光，通过厚度为 dx 的薄液层（吸收层），溶液是浓度为 c 的样品，则有一部分光被吸收（若溶剂不吸收光），透过薄层后光强度减弱为 $(I'-dI')$。实验指明，被薄层吸收的光强度 $-dI'$ 与入射光强度 I'，样品浓度 c、液层厚度 dx 成正比，令 α 为比例系数，则有：

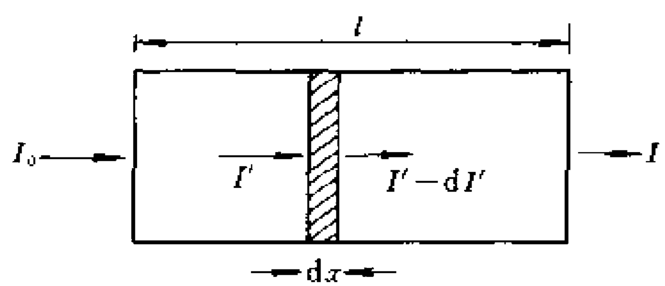


图 7.7　介质薄层 dx 对光的吸收

$$-dI'=\alpha cI'dx \tag{7-2}$$

式中负号表示被吸收的光强度。将式（7-2）积分

$$-\int_{I_0}^{I}\frac{dI'}{I'}=\alpha c\int_0^l dx$$

得

$$\ln\frac{I_0}{I}=\alpha cl$$

也可写成：

$$\lg\frac{I_0}{I}=\frac{\alpha}{2.303}cl=E^{\lambda}cl \tag{7-3}$$

式中　l——样品池液层厚度；

I_0——入射光强度；

I——透射光强度。

E^{λ}——为样品对波长为 λ 光的吸光系数。它的值愈大，表示样品对波长为 λ 的光的吸收能力愈大。它同入射光的波长、溶液的性质、温度有关。

当 c 以 $mol\cdot dm^{-3}$，l 以 cm 为单位时，则 E^{λ} 记作 ε 称 ε 为摩尔吸光系数（或消光系数），它的单位为 $dm^3\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$。它表示物质的浓度为 $1mol\cdot dm^{-3}$，液层厚度为 1cm 时溶液的吸光度。这时式（7-3）变为：

$$\lg\frac{I_0}{I}=\varepsilon cl \tag{7-4}$$

为了简单起见，用 A 表示 $\lg\frac{I_0}{I}$，则式（7-4）可表示为：

$$A=\lg\frac{I_0}{I}=\varepsilon cl$$

或

$$A=\varepsilon cl \tag{7-5}$$

A 称为吸光度（也称为光密度 D 或消光度 E）。式（7-5）表明，当一束单色光通过溶液时，其吸光度与溶液的浓度和厚度成正比。这个定律通常称为光的吸收基本定律，也常称为朗伯-比尔定律。

摩尔消光系数不能直接取 $1mol\cdot dm^{-3}$ 这样高的浓度的有色溶液进行测量，而只能通过计算求得。

2. 吸收光谱的几种表示法

（1）透射率 T 和波长 λ（或波数 $\tilde{\nu}$）

定义透射光强 I 与入射光强 I_0 之比为透射率 T，代入式（7-4）得：

$$T=\frac{I}{I_0}=10^{-\varepsilon cl} \tag{7-6}$$

若选 T 为纵坐标（常写成百分比形式 $T\%$），以 $\tilde{\nu}$ 为横坐标，则得到一条曲线，称为吸收光谱曲线。如图 7.1 所示。图中各峰形曲线一般称为吸收峰。它表示样品对该种波长的光有较大的吸收，以及相应的分子能级间隔。

（2）吸光度 A 和波长 λ（或波数 $\tilde{\nu}$）

若以吸光度 A 为纵坐标，以波长 λ 为横坐标，则得出如图 7.8 所示的吸收光谱曲线。由式（7-5）看出 A 与样品浓度 c 及厚度 l 成正比，这在定量分析中应用比较方便。

（3）ε（或 $\lg\varepsilon$）和波长 λ（或波数 $\tilde{\nu}$）

由式（7-5）摩尔吸光系数 ε 可表示为：

$$\varepsilon=\frac{A}{cl} \tag{7-7}$$

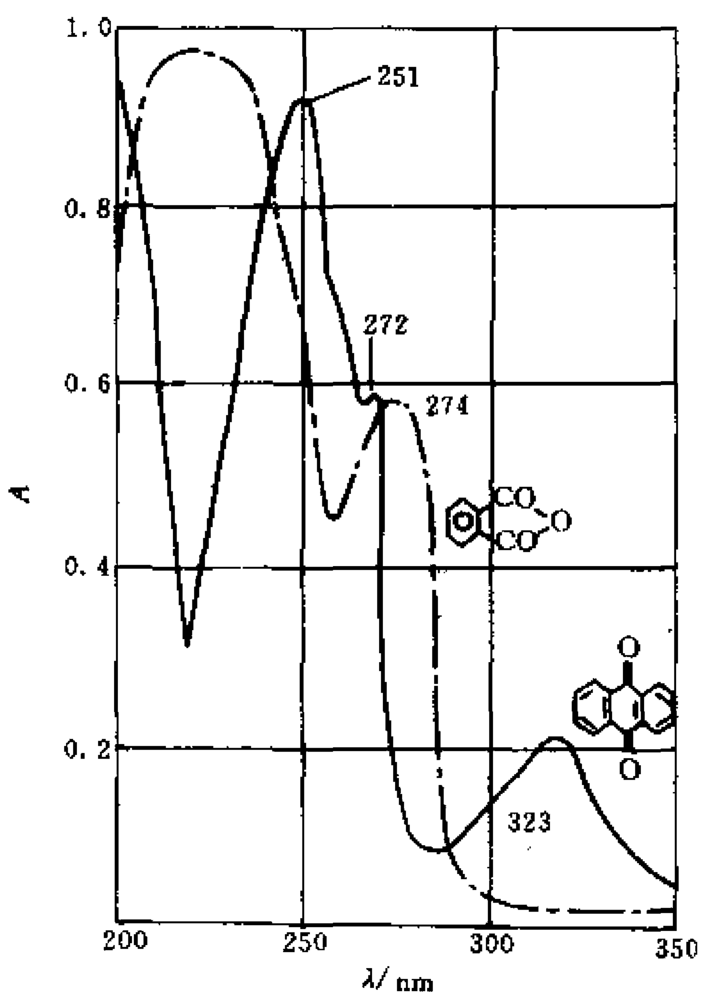


图 7.8　蒽醌及邻苯二甲酸酐的紫外吸收光谱

可以看出，ε 实际上是单位浓度（$mol\cdot dm^{-3}$）、单位厚度（cm）时的吸光度。它由样品的本性决定，与样品的浓度和厚度无关。

当 ε 变化幅度很大时，用 $\lg\varepsilon$ 作纵坐标比用 ε 方便。

上述几种表示法中，横坐标除用波长 λ 表示外，也常用波数 $\tilde{\nu}$ 表示。

$$\tilde{\nu}=\frac{1}{\lambda} \tag{7-8}$$

其单位用 cm^{-1}，称倒易厘米，物理意义是 1cm 中所包含波长的数目，波数的优点，在于它和光子的能量有正比关系，并且比例系数是 hc：

$$E=h\nu=h\frac{c}{\lambda}=hc\tilde{\nu} \tag{7-9}$$

因此使用 $\tilde{\nu}$ 比较方便，所以光谱学上常以 cm^{-1} 作为能量单位使用。

例题 7.1　已知含 Fe^{2+} 浓度为 $500\mu g\cdot dm^{-3}$ 的溶液用邻二氮菲比色测定铁，比色皿长度为 2cm，在波长 508nm 处测得吸光度 $A=0.19$，计算摩尔吸光系数。

解：Fe 的原子量为 55.85

$$[Fe^{2+}]=\frac{500\times10^{-6}}{55.85}=8.9\times10^{-6}M$$

$$A=0.19=\varepsilon cl=\varepsilon\cdot2\times8.9\times10^{-6}$$

$$\varepsilon=\frac{0.19}{2\times8.9\times10^{-6}}=11\times10^{4}$$

三、双原子分子转动光谱

1. 刚性转子模型

为了便于讨论双原子分子转动光谱，从最简单的刚性转子模型开始：将分子中质量为 m_1 和 m_2 的两个原子视为体积忽略不计的质点；原了核间距离 R_e 恒定，$R_e=R_1+R_2$；系统绕通过质心并垂直质心联线的轴转动。这种系统称为刚性转子，见图 7.9。若再假定分子是不受外力的自由转动，则称为自由刚性转子。

根据质心的性质，

$$R_e=R_1+R_2 \qquad m_1R_1=m_2R_2 \tag{7-10}$$

由式（7-10），可以导出：

$$R_1=\frac{m_2R_e}{m_1+m_2}\qquad R_2=\frac{m_1R_e}{m_1+m_2}\tag{7-11}$$

系统的转动惯量为：

$$I=m_1R_1^2+m_2R_2^2=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}R_e^{\ 2}=\mu R_e^{\ 2}\tag{7-12}$$

式中　μ——折合质量。

式（7-12）表明刚性转子的转动惯量是常数。

从图（7.9）可以看出，刚性转子的旋转轴有三个，其中绕通过原子核联线的分子轴旋转时，转动惯量等于零，而另外两个轴是等值的，故仅考虑一个就可以。

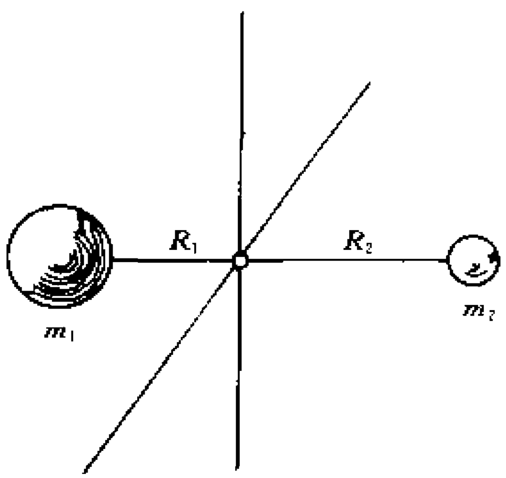


图 7.9　刚性转子

假设讨论的是自由刚性转子，系统势能 $V=0$，则只有动能。已知经典力学对于转动惯量为 I，角速度为 ω 的刚性转子，它的角动量 $M=I\omega$，转动能 $T=\frac{1}{2}I\omega^2=\frac{1}{2I}M^2$。根据假设 2 自由刚性转子的哈密顿算符可写成：

$$\hat{H}=\frac{1}{2I}\hat{M}^2\tag{7-13}$$

自由刚性转子的薛定谔方程为：

$$\frac{1}{2I}\hat{M}^2\psi=E_r\psi\tag{7-14}$$

在式（7-14）中，因 I 是常数，所以这一方程也是 $\hat{M}^2$ 的本征值方程。解方程求得本征值——系统转动能 E_r 为：

$$E_r=J\ (J+1)\ \frac{h^2}{8\pi^2I}\qquad J=0,\ 1,\ 2,\ 3\cdots\tag{7-15}$$

J 为转动量子数。这表明转动能量是量子化的。刚性双原子分子的转动能级如图 7.10（a）所示，转动光谱如图 7.10（b）所示。

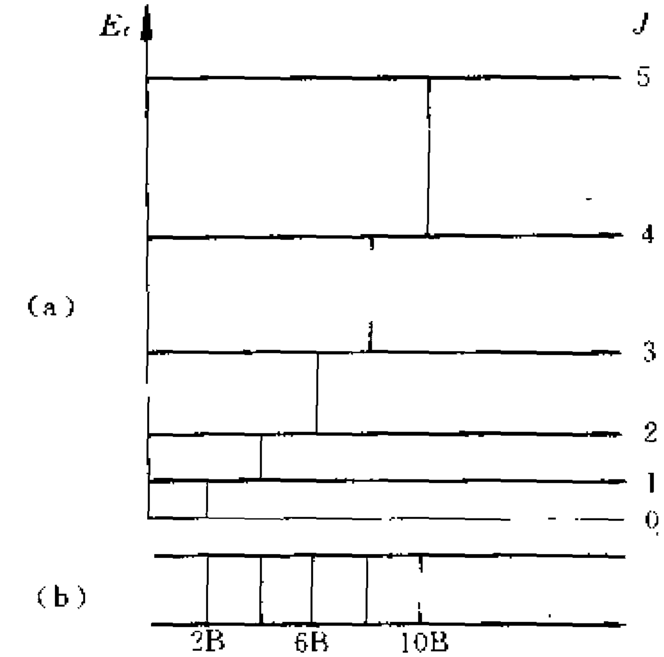


图 7.10　刚性双原子分子的转动能级和转动光谱

2. 转动跃迁选律

当刚性转子吸收或发射光时，会从一个能级跃迁到另外一个能级。但不是任何刚性转子都能发生这种跃迁，而是要遵守一定的规则，这个规则称为选律。

由图 7.11 看出，极性分子转动时，就象一个振荡的偶极子，它可以吸收或发射一定波长的光，使分子在不同转动状态间产生跃迁，形成转动光谱。对于非极性分子，偶极矩为零，不能产生振荡，因此不能吸收或发射光、观察不到光谱。

由实验归纳后由量子力学证明，分子转动选律为。

（i）极性分子 $\Delta J=\pm1$，只有相邻能级间才能产生跃迁。

（ii）对于非极性分子 $\Delta J=0$，无转动光谱产生。

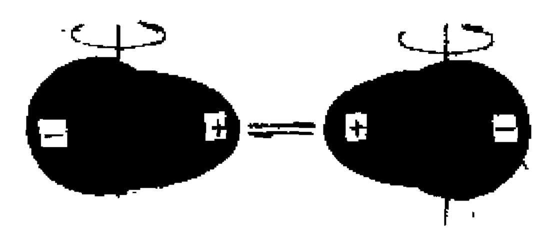


图 7.11　极性分子转动示意图

根据这一选律，可知非极性分子，如 H_2、O_2、CO_2、CH_4 等没有转动光谱，而 HCl、NO、CO、CH_3Cl 等有转动光谱。

将选律应用于能量公式式（7-15），由允许的跃迁 $J\rightarrow J+1$，得到能级 ΔE_r 为：

$$\Delta E_r = E_r(J+1) - E_r(J)$$
$$= \frac{h^2}{8\pi^2 I}[(J+2)(J+1) - J(J+1)]$$
$$= \frac{h^2}{4\pi^2 I}(J+1)$$

跃迁时吸收光的波数为：

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E_r}{ch} = \frac{h}{4\pi^2 Ic}(J+1)$$
$$= 2B(J+1) \quad (7\text{-}16)$$

其中 $$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} = \frac{h}{8\pi^2 \mu R_e^2 c} \quad (7\text{-}17)$$

B 称为转动常数，它表征分子的特性，由式（7-16）看出当 $J=0$，1，2，3…时，转动分子所吸收的光的波数为 $2B$、$4B$、$6B$…相邻谱线间的波数差 $\Delta\tilde{\nu}$ 是相等的，见图 7. 10.（b）。

$$\Delta\tilde{\nu} = 2B \quad (7\text{-}18)$$

由式（7-16）可估计转动光谱出现的波段，因分子的折合质量 μ 的数量级为 $1\sim100\times1.6\times10^{-27}$kg，而 R_e 一般为 10^{-10}m，所以转动惯量数量级为 $10^{-47}\text{kg}\cdot\text{m}^2$，代入式（7-16），得

$$\tilde{\nu} = \frac{6.6262\times10^{-34}}{4\times(3.14)^2\times10^{-47}\times3\times10^8} = 5.6\times10^3\text{m}^{-1} = 56\text{cm}^{-1}$$

由此可以判断转动光谱在微波区或远红外区。

采用刚性转子模型，根据式（7-16）计算转动光谱的波数，同实验结果对比，见表 7. 2。从表中看出理论计算相邻谱线的波数间隔是等距的 $\Delta\tilde{\nu}=20.68\text{cm}^{-1}$，与实验测得 $\Delta\tilde{\nu}$（实验）基本上一致，这表明刚性转子模型基本上与实验值相符合，但两者仍存有差值，而 $\Delta\tilde{\nu}$ 随波数的增加，略有减少。这说明刚性转子模型还不能完全确切地反映双原子分子转动，因为实际分子不是真正的刚性转子，分子中的核间距随转动能量的增加而有微小增加，只能近似看作常数。这一现象叫离心变形。由于离心变形的存在，核间距不为常数，考虑这一因素之后的转子模型称为非刚性转子模型，据此模型可以得到

和实验更一致的结果。

表 7. 2　HCl 的远红外吸收光谱

J	$\tilde{\nu}$（实验）cm^{-1}	$\Delta\tilde{\nu}$（实验）cm^{-1}	$\Delta\tilde{\nu}$（计算）=20. 68 cm^{-1}
0	……		20. 68
1	……		41. 36
2	……		62. 04
3	83. 03		82. 72
4	104. 15	21. 1	103. 40
5	124. 30	20. 2	124. 08
6	145. 03	20. 73	144. 76
7	165. 51	20. 48	165. 44
8	185. 86	20. 35	186. 12
9	206. 38	20. 52	206. 80
10	226. 50	20. 12	227. 48

转动光谱的重要性，在于可以计算双原子分子的转动惯量和分子核间距。由测定转动光谱的谱线波数间隔 $\Delta\tilde{\nu}$ 可计算 B，从而可计算转动惯量 I 和核间距 R_e。

例题 7.2　HCl^{35}的吸收光谱在远红外区，当发生 J 由 $0\rightarrow1$ 跃迁时吸收光的波数为 20. 60cm，求核间距 Re。

解：设 HCl 是自由刚性转子，当发生 J　$0\rightarrow1$ 跃迁时，由式（7-18）得：

$$\Delta\tilde{\nu} = 2B,\ B = \frac{\Delta\tilde{\nu}}{2} = \frac{20.60}{2} = 10.30\text{cm}^{-1}$$

据式（7-17），可导出下式：

$$I = \frac{h}{8\pi^2 Bc} = \frac{6.6262\times10^{-34}}{8\times(3.14)^2\times2.998\times10^8\times10.30\times10^2}$$
$$= 0.2718\times10^{-46}\text{kg}\cdot\text{m}^2$$

$$\mu = \frac{m_{Cl}\cdot m_H}{m_{Cl}+m_H} = \frac{\frac{M_{Cl}}{L}\cdot\frac{M_H}{L}}{\frac{M_{Cl}}{L}+\frac{M_H}{L}} = \frac{M_{Cl}\cdot M_H}{M_{Cl}+M_H}\cdot\frac{1}{L}$$

$$=\frac{34.97\times1.008\times10^{-3}}{(34.97+1.028)\ 6.02\times10^{23}}$$
$$=1.627\times10^{-27}\text{kg}$$
$$I=\mu R_e^2,\ R_e=\left(\frac{0.2718\times10^{-46}}{1.627\times10^{-27}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
$$=129.3\text{nm}$$

四、双原子分子的振动光谱

1. 谐振子模型

双原子分子在其平衡核间距附近的振动（见图 7.12）可近似视为谐振动，通常称为谐振子模型。采用谐振子模型的依据是双原子势能曲线，在平衡间距附近与谐振子势能曲线十分接近（见图 7.16）。

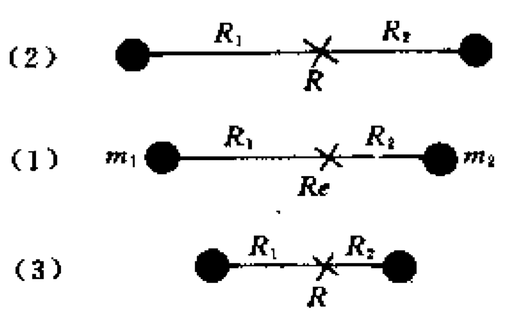


图 7.12　双原子分子振动

(1)平衡位置；(2)(3)是伸缩振动(×点为质心)

经典谐振子势能 V 为

$$V=\frac{1}{2}K\ (R-R_e)^2 \tag{7-19}$$

K 是弹力常数，或简称力常数，力常数是谐振子单位位移的恢复力，相当于化学键的结合力，因此力常数愈大，化学键愈强，键能愈大。一般单键力常数约 $3\sim9\times10^2\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，双键力常数约 $9\sim14\times10^2\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，三键力常数约 $15\sim20\times10^2\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$。

经典谐振子固有振动频率为：

$$\nu_e=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \tag{7-20}$$

式中　μ——折合质量。

已知经典谐振子动能 $T_x=\frac{P_x^2}{2\mu}$。若令 $R-R_e=x$，由式 (7-19) 可得势能

$V=\frac{1}{2}Kx^2$，故经典谐振子的能量

$$E=T+V=\frac{P_x^2}{2\mu}+\frac{1}{2}Kx^2$$

相应的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2\mathrm{d}^2\psi}{2\mu\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}Kx^2=E_v\psi \tag{7-21}$$

解此薛定谔方程，求得振动能 E_v 为

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)\frac{h}{2\pi}\left(\frac{K}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{7-22}$$

由式 (7-22) 看出 $\frac{1}{2\pi}\left(\frac{K}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$ 部分正好是经典谐振子的固有频率 ν_e，所以有

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu_e\qquad v=0,\ 1,\ 2\cdots\cdots \tag{7-23}$$

式中　v——振动量子数。

式 (7-23) 表明谐振子能量是量子化的，当 $v=0$ 时得

$$E_0=\frac{1}{2}h\nu_e \tag{7-24}$$

这是量子力学谐振子的最低能量，叫做零点振动能，简称零点能。它表明即使温度下降到绝对零度，振动能也不为零。但是经典力学谐振子最低能量为零，而量子力学结果与实验结果相符合。

2. 振动跃迁选律

如图 7.13 (a) 所示极性分子振动时由于化学键的伸缩或弯曲，能使偶极矩发生变化，形成振荡偶极子，引起电磁场振荡，从而能够吸收或发射光，形成光谱。对于象氮、氧这样的非极性分子，[见图 7.13 (b)]，偶极矩为零，某些振动虽然能使分子变形，但无偶极矩形成，它不会产生振动光谱。即使极性分子，若偶极矩不发生变化，也不能形成光谱，只有伴随偶极矩发生变化的振动，才能吸收或发射光，形成光谱。

量子力学证明，对于双原子分子谐振子模型，其选律是：极性分子 $\Delta v=\pm1$；非极性分子 $\Delta v=0$，没有振动光谱。

将选律用于式 (7-23)，允许跃迁为 $v\rightarrow v+1$，得到能级差为

$$\Delta E_v=E_{(v+1)}-E_{(v)}$$

$$= (v+1+\frac{1}{2})h\nu_e - (v+\frac{1}{2})h\nu_e$$

$$= h\nu_e \quad (7\text{-}25)$$

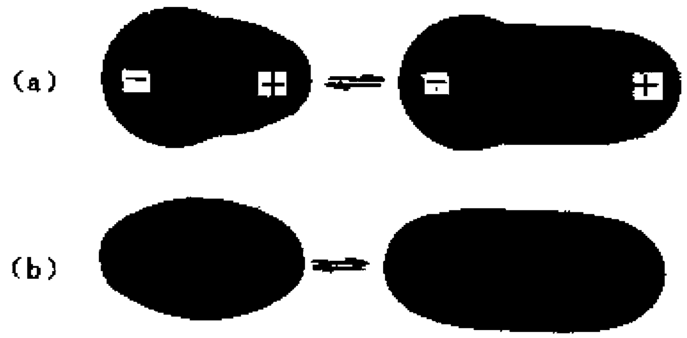


图 7.13　振动分子示意图

(a) 极性分子；(b) 非极性分子

所以吸收光的波数为：

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{\nu_e}{c} = \tilde{\nu}_e = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (7\text{-}26)$$

从式（7.26）看出，$\tilde{\nu}_e$ 与振动量子数 v 无关，等于分子的固有频率 ν_e 除以光速 c，这表明任何两相邻能级间的跃迁所得谱线的波数都是相同的，见图7.14。由图可见作为谐振子的双原子分子，其振动能级的改变，只能吸收或发射一种波长的光，振动光谱只有一条谱线，其波数为 $\tilde{\nu}_e$，相应的频率 $\nu_e = c\tilde{\nu}_e$，正好等于式（7-20）经典谐振子的振动频率。

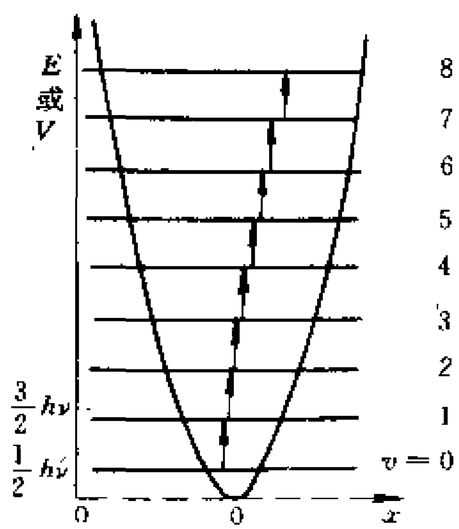


图 7.14　谐振子势能曲线与振动能级

图 7.15 示出氯化氢分子的近红外吸收光谱，由图可见共有五条谱线。强度最大的一条中心位置的波数 $\tilde{\nu}_e = 2885.9\ cm^{-1}$，称为基本谱带，其余谱带的波数分别近似为基本谱带的波数的二、三、四或五倍，称为泛音谱带，依次称为第一泛音带，第二泛音带…，泛音谱带的强度迅速减弱，比基本谱带弱得多。这表明谐振子模型只能解释基本谱带，无法解释其余谱带，因此说谐振子模型大致符合双原子分子振动情况。

3. 双原子分子势能曲线

图 7.16 中的实曲线显示出了典型双原子分子实验势能曲线和能级，给出了势能 V 随核间距 R 的变化关系。曲线最低点表明分子处于稳定状态，对应的核间距，称为平衡核间距，用 R_e 表示，即键长。若分子核间距 R 偏离了 R_e，则势能曲线都上升。也就是说当 $R > R_e$ 时势能 V 沿右边曲线上升。当 $R < R_e$ 时，势能 V 沿左边的曲线上升。当分子的振动能高于某一定数值 D_e 就会解离成原子，出现连续谱。在图中用竖斜线标出。从图中看出，D_e 是从势能曲线极小值至振动最高能级，即分子刚好解离时所需的能量，称为平衡离解能。D_0 是从最低振动能级（振动量子数 $v=0$）至分子刚好离解所需的能量，一般称为离解能。D_e 与 D_0 相差零点振动能：

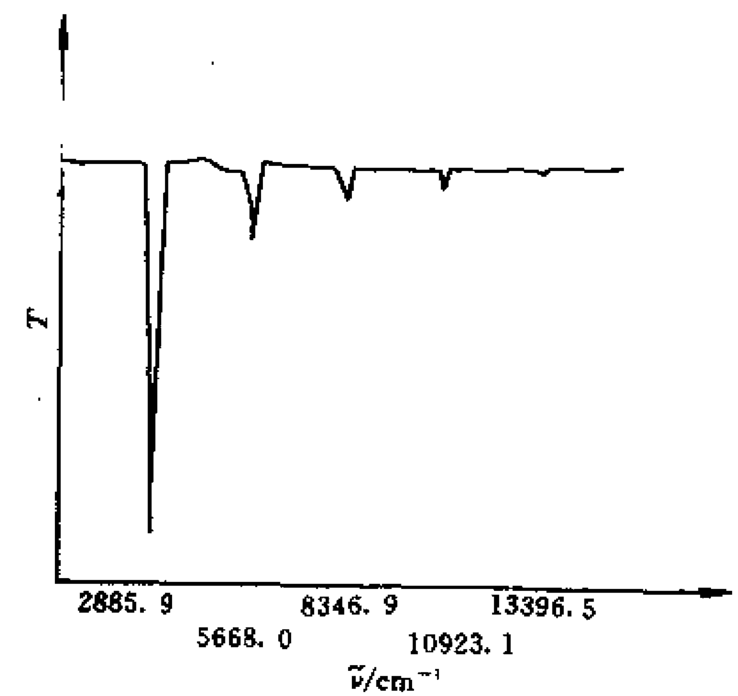


图 7.15　氯化氢的近红外光谱

$$D_e = D_0 + LE_0 \quad (7\text{-}27)$$

式中　L——阿伏加德罗常数。

在常温常压下，大约99.9%的分子处于最低振动能级，所以实验测得的是离解能 D_0，因此也称 D_0 为实验离解能，常用 D 表示，单位是 $kJ \cdot mol^{-1}$。对于氢分子 $D_e=458.06kJ \cdot mol^{-1}$，$LE_0=26.32 kJ \cdot mol^{-1}$，$D_0=431.74kJ \cdot mol^{-1}$。

图中的虚线是经典谐振子势能曲线，呈抛物线型。可见谐振子近似只在平衡间距 R_e 附近的很小范围，同实验曲线相符合。当分子振动比较激烈，即 $R-R_e$ 的差值较大时，已经明显地偏离了实验曲线。这说明采用谐振子势能式（7-19）表示双原子实际振动势能，偏差太大。要想取得满意的结果，应该选用同分子振动势能相符合的势能函数，其中之一是莫斯势能（Morse）函数，表达式为：

$$V=D_e\{1-\exp[-\beta(R-R_e)]\}^2 \qquad (7\text{-}28)$$

式中 D_e——平衡离解能；

β——莫斯参数。

由式（7-28）看出，当 $R=R_e$ 时 $V=0$，莫斯势能函数曲线如图7.16中的点线所示。它与实验曲线很一致。

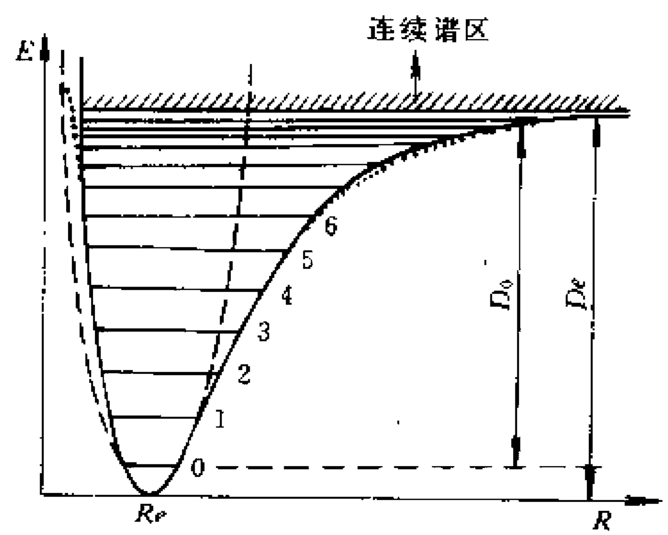


图7.16 双原子分子的势能曲线和振动能级（虚线为谐振子位能曲线）

*4. 非谐振子模型

以莫斯势能函数作为双原子分子振动势能的模型属于非谐振子模型。用式（7-28）作势能，求解薛定谔方程，得到振动能公式为：

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu_e-\left(v+\frac{1}{2}\right)^2hx_e\nu_e \qquad (7\text{-}29)$$

x_e 称为非谐振常数，其值很小，$x_e<1$，例如氯化氢 $x_e=0.01723$。

量子力学给出非谐振子模型振动光谱的选律为：

(i) 极性分子 $\Delta v=\pm1, \pm2, \pm3\cdots$

(ii) 非极性分子 $\Delta v=0$，没有振动光谱。

由此导出非谐振子从振动最子数 v 跃迁到 v'（v' 是较高振动能级的量子数）时所吸收光的波数 $\tilde{\nu}$：

$$\tilde{\nu}=\frac{E'_v-E_v}{hc}=(v'-v)\tilde{\nu}_e-\left[\left(v'+\frac{1}{2}\right)^2-\left(v+\frac{1}{2}\right)^2\right]x_e\tilde{\nu}_e \qquad (7\text{-}30)$$

对于相邻能级间 $v\rightarrow v+1$ 的跃迁，其波为

$$\tilde{\nu}=[1-2x_e(v+1)]\tilde{\nu}_e \qquad v=0, 1, 2, 3\cdots \qquad (7\text{-}31)$$

可以看出能级间隔不是等距的，随着量子数增加，波数变小，谱带靠近。这与谐振子模型具有等间隔能级不同。

考虑到大多数分子在常温时，99.9%的分子处在最低振动能级（$v=0$），故令 $v=0$，由式（7-30）得

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}&=(\tilde{\nu}_e-x_e\tilde{\nu}_e)v'-x_e\tilde{\nu}_ev'^2\\&=[1-(v'+1)x_e]\tilde{\nu}_ev'\\&v'=1, 2, 3\cdots\end{aligned} \qquad (7\text{-}32)$$

由式（7-32）可以计算，分子从 $v=0$，分别跃迁到 $v'=1, 2, 3\cdots$时吸收光的波数：

基本谱带 $\tilde{\nu}_{e0\rightarrow1}=\tilde{\nu}_e(1-2x_e)$	最强
第一泛音带 $\tilde{\nu}_{e0\rightarrow2}=2\tilde{\nu}_e(1-3x_e)$	较弱
第二泛音带 $\tilde{\nu}_{e0\rightarrow3}=3\tilde{\nu}_e(1-4x_e)$	很弱
第三泛音带 $\tilde{\nu}_{e0\rightarrow4}=4\tilde{\nu}_e(1-5x_e)$	很弱

………

通常非谐性常数 x_e 很小，所以一、二、三…等泛音带的波数分别近似等于基本谱带波数的2、3…倍。

已知室温时大部分分子处于振动基态，又由于 $\tilde{\nu}_{e0\rightarrow1}$、$\tilde{\nu}_{e0\rightarrow2}$、$\tilde{\nu}_{e0\rightarrow3}$、

$\tilde{\nu}_{e0\to4}$跃迁的能级依次增大，所以 $\tilde{\nu}_{e0\to1}$的跃迁几率最大，故基本谱带最强，其余跃迁的强度应逐渐减弱。

理论上从 $v=1$ 到 $v=2$，$v=3$ 等的跃迁也是允许的，由于在常温下处于 $v>0$ 的振动能级的分子数目比很小。以致相应的谱线强度极弱。但是在较高温度下，这些谱带也可能存在。

以上这些都是按非谐振子模型，对双原子分子振动光谱得出结果，符合实验结果。

例题 7.3 氯化氢（HCl）的近似吸收光谱在 $2886cm^{-1}$有一强带，在 $5668cm^{-1}$有弱带，求基本谱带吸收波数 $\tilde{\nu}$ 和非谐性常数 x_e，力常数 k 和零点能。

解：参考图 7.15 可知两谱带为振动量子数从 0→1 和 0→2 的跃迁，从式（7-32）得

$$\tilde{\nu}_{0\to1}=\tilde{\nu}_e\ (1-2x_e)\ =2886cm^{-1} \qquad ①$$

$$\tilde{\nu}_{0\to2}=2\tilde{\nu}_e\ (1-3x_e)\ =5668cm^{-1} \qquad ②$$

解①与②两联立方程，得

$$x_e=0.0174$$

将 x_e 代入①式得

$$\tilde{\nu}_e=\frac{2886}{(1-2\times0.0174)}=2990cm^{-1}$$

由式（7-20），得

$$K=4\pi^2\mu\tilde{\nu}_e^2$$

根据式（7-9），有

$$\nu_e=C\tilde{\nu}_e$$

$$K=4\pi^2\mu\ (C\tilde{\nu}_e)^2$$

$$\mu=\frac{m_H\cdot m_{Cl}}{m_H+m_{Cl}}=\frac{M_H\cdot M_{Cl}}{M_H+M_{Cl}}\cdot\frac{1}{L}$$

$$=\frac{1.008\times35.453\times10^{-3}}{1.008+35.453}\cdot\frac{1}{6.02\times10^{23}}$$

$$=1.6285\times10^{-27}kg$$

$$K=4\times\ (3.14)^2\times1.6285\times10^{-27}\times\ (2990\times10^2\times2.998\times10^8)^2$$

$$=516.1N\cdot m^{-1}$$

$$E_0=\frac{1}{2}h\nu_e=\frac{1}{2}\times6.6262\times10^{-34}\times2990\times10^2\times2.998\times10^8$$

$$=2.97\times10^{-20}J\cdot molec$$

$$=19.87kJ\cdot mol^{-1}$$

＊五、双原子分子的振动转动光谱

已知转动能级的间隔一般约为振动能级间隔的 1%，因而振动能级的变化常伴有转动能级的变化，所以实际观察到的振动光谱，应该是振动-转动光谱。但能否观察到振动-转动光谱，应决定两个因素：一是所用仪器的分辨率；二是转动态的寿命。为此采用高分辨率光谱仪；稀薄气体样品，以保证转动态的寿命足够长，因为在溶液或高压下的气体，分子间碰撞频繁，易使转动能级迅速改变而成为分子热运动，观察不到转动光谱。

用高分辨率的光谱仪，分析异核双原子分子稀薄气体的振动光谱时，发现每一个谱带均由大量密集的细线（小峰）组成，每一条线对应于转动状态的一种跃迁，称为振动谱带的转动精细结构。图 7.17 是氯化氢分子的振转光谱，图中仅给出了基本谱带的精细结构。基本谱带是振动能级从 $v=0$ 跃迁到 $v=1$ 的最强带。它由一系列小峰组成，每一个小峰表示在振动跃迁过程转动能级的变化，其他谱带也有类似的精细结构。图中每条谱线都是双峰，因为天然氯化氢样品中，含有 75%的 $H^{35}Cl$ 和 25%的 $H^{37}Cl$。

图 7.18 是部分相应谱线的跃迁过程。

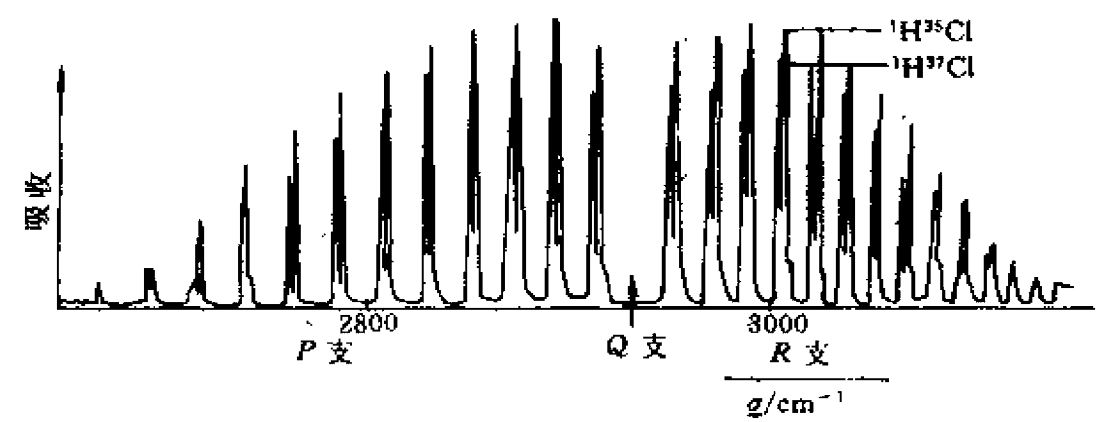


图 7.17 氯化氢的高分辨振动-转动光谱

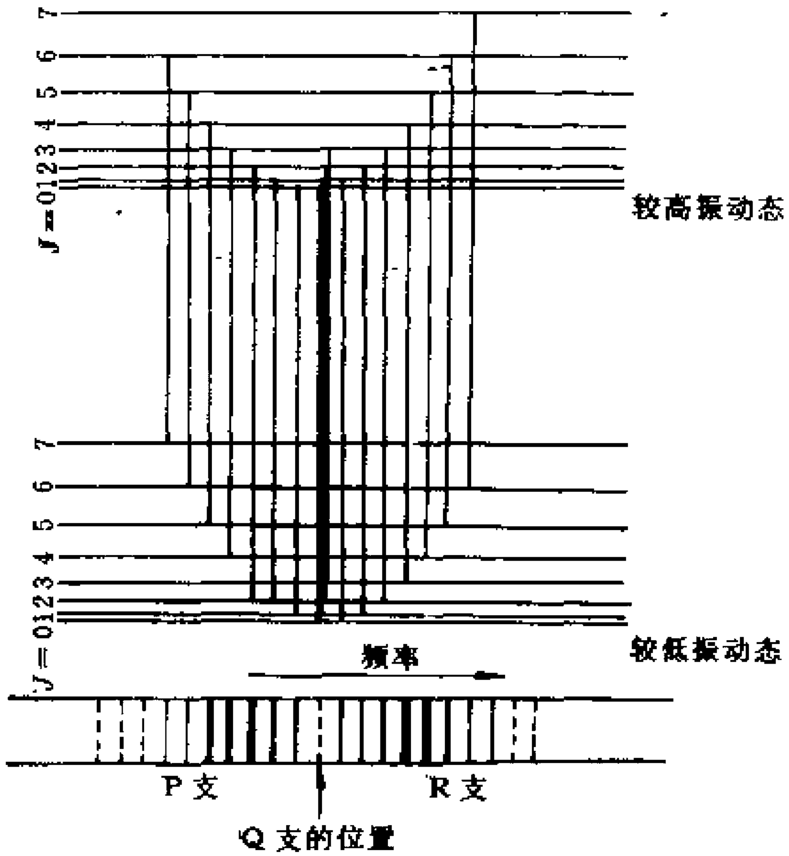


图 7.18 P、Q 和 R 支的形成

通过以上分析可知振动光谱应由一系列谱带组成，每一条谱带对应两个振动能级 v 和 v' 之间的跃迁，而每个谱带由一系列谱线组成，每一条谱线对应转动能级 J 和 J' 之间的跃迁。

本节在振转光谱的讨论中，对于振动采用谐振子模型，对于转动采用刚性转子模型，并假设转动与振动能级之间无相互作用，则分子的振转能级为：

$$E_{v,r}=E_v+E_r=\left(v+\frac{1}{2}\right)hc\tilde{\nu}_e+hcBJ(J+1) \qquad (7\text{-}33)$$

振转光谱选律：非极性分子没有振-转光谱。对于极性分子，有

$\Delta v=\pm1$（±2，$\pm3\cdots$）

$\Delta J=\pm1$。

括号内是几率比较小的跃迁。

光谱学上对 ΔJ 的数字有相应的符号：

$\Delta J=\cdots-2,\ -1,\ 0,\ 1,\ 2\cdots$

符号　　O　P　Q　R　S

现根据选律，仅考虑 $v=0$ 和 $v=1$ 之间的跃迁的精细结构，即基本谱带中由转动能级变化形成的谱线。由式（7-33），求得波数为：

$$\tilde{\nu}=\tilde{\nu}_{e,0}+BJ'(J'+1)-BJ(J+1) \qquad (7\text{-}34)$$

$\tilde{\nu}_0$ 是谱带中心波数，称为谱带中心线或原点。相当于在振动量子数 v 从 $0\rightarrow1$ 跃迁情况下，$J=0$ 跃迁到 $J'=0$ 所吸收光的波数。J' 和 J 分别表示较高振动能级与较低振动能级的转动量子数。

由于振动能级间隔比转动能级间隔大得多，在 $v'>v$ 时，转动能级之间可以发生终态 J' 比 J 大的跃迁，也可以发生终态 J' 比 J 小的跃迁。根据选律 $\Delta J=\pm1$，分别讨论如下。

(i) 当 $\Delta J=-1$，即 $J'=J-1$ 时得一组谱线称为 P 支。将其代入式（7-34），求得波数为：

$$\tilde{\nu}_P=\tilde{\nu}_{e,0}-2BJ \qquad J=1,\ 2,\ 3\cdots$$

这些谱线的波数都小于 $\tilde{\nu}_{e,0}$。以波数为 $\tilde{\nu}_{e,0}-2B$，$\tilde{\nu}_{e,0}-4B\cdots\cdots$ 位移于中心线的低频端，谱线间是等距的，等于 $2B$。如 $J=1$ 时对应图 7.17 左侧第一峰。$J=2$ 时对应左侧第二峰……

(ii) $\Delta J=1$，即 $J'=J+1$ 时得另一组谱线称为 R 支。同样可求得其波数为：

$$\tilde{\nu}_R=\tilde{\nu}_{e,0}+2B(J+1) \qquad J=0,\ 1,\ 2\cdots$$

这些谱线的波数都大于 $\tilde{\nu}_{e,0}$，以 $2B$、$4B\cdots$ 位移至中心线的高频端。谱线间也具有相同间隔 $2B$。如 $J=0$ 时对应图 7.17 右侧第一峰…$J=1$ 时对应右侧第二峰…。

(iii) $\Delta J=0$，即 $J'=J$ 时若得到一组谱线，称为 Q 支，将 $J=J'$ 代入式（7-34）得：

$$\tilde{\nu}_Q=\tilde{\nu}_{e,0}$$

从选律看出，$\Delta J=0$ 的跃迁是禁阻的。这样在双原子分子光谱中谱带中心线是不存在的，从图 7.17 可见在 P 支和 R 支之间，相当于 $\tilde{\nu}_{e,0}=2885.9\text{cm}^{-1}$ 位置，没有谱线出现，因此图中用虚线表示。这一选律对于大多数双原子分子是服从的，也有少数双原子分子如一氧化氮由其结构特点对于 $\Delta J=0$ 的跃迁是允许的。也出现 Q 支谱线。

实验证明，分子振动光谱位于近红外区，它决定于分子振动态

跃迁所吸光的波长范围。而精细结构中谱线间的距离则决定于转动能级之间的变化，由于真实分子的振动偏离谐振子，转动偏离刚性转子，要考虑非谐性校正；还有转动常数 B 也受振动的影响，因为振动引起核间距伸缩，所以振动能级不同时核间距变化也不同，当振动量子数 v 比较大时，核间距变大，转动惯量也变大，而 B 值则变小；相反当 v 值小时，核间距变化较小，转动惯量变化也较小，B 值变化不大。这说明 B 不是常数，这样谱线间隔出现不同程度的差别，从图 7.17 可见，R 支谱线随 J 的增加逐渐靠近，P 支则逐渐离散。

*六、多原子分子的振动光谱

含有两个原子以上的分子称为多原子分子。由于多原子分子的组成与结构都比双原子分子复杂，因此多原子分子的振动也比双原子分子复杂。但是，通过力学分析，可将多原子分子的振动分解成若干基本振动之和，称基本振动为简正模式或简正振动。简正模式的数目等于分子振动自由度的数目。

简正模式表示分子中每个核在它的平衡位置附近，以相同的频率，相同位相的简谐振动。同位相含意是每个核在同一时刻通过其平衡位值，然而不同核的振幅可以不同。

把复杂的振动，分解成若干简单的谐振动就便于研究了。

1. 多原子分子的简正模式

(1) 简正模式的数目

多原子分子的核运动(不考虑电子运动)，可近似地分解为平动、转动、振动之和。一个含有 N 个原子的分子，每个原子需要 x、y、z 三个坐标来确定其位置，表示全部原子的位置总数为 $3N$ 个坐标。每个原子都可以用其坐标的改变来表示位置的变换，因此说 N 个原子具有 $3N$ 个自由度，即 $3N$ 个独立运动。但是分子中 N 个原子由化学键联结而成为一个整体，描述其质心的平动需要三个自由度，表明分子的转动，对于非线性分子也需要三个自由度，对于线性分子

需要二个自由度。

平动与转动一般都不会改变分子中原子间的距离，而振动则有可能改变原子间的相对位置。所以从总自由度数中减去平动、转动自由度就是振动自由度。因此对于非线性分子有 $3N-6$，对于线性分子具有 $3N-5$ 个振动自由度。一个振动自由度表示一种简正模式，因此对于非直线分子具有 $3N-6$，直线分子具有 $3N-5$ 个简正模式。

每个简正模式有相对应的振动频率。各种简正模式的类形和频率决定于分子的几何形状，核的质量和力常数。

(2) 简正模式的类型

多原子分子振动的简正模式可分为两大类：伸缩振动和弯曲振动

(i) 伸缩振动　使分子键长改变，键角不变的振动称为伸缩振动(用 ν 表示)。伸缩振动分为对称伸缩（用 ν_s 表示）和反对称（或不对称）伸缩（用 ν_{as}表示）。伸缩振动可使化学键电子云密度较大地偏离稳定态，所以伸缩振动比弯曲振动能量高。对于具有 N 个原子的非环状化合物，因为具有 $N-1$ 个键，每个键都可以独立伸缩振动，所以有 $N-1$ 个伸缩振动，例如二氧化碳分子，$N=3$，则有 $3-1=2$ 个伸缩振动，一氧化碳分子 $N=2$，则有 $2-1=1$ 个伸缩振动。

(ii) 弯曲振动　弯曲振动是键长不变键角改变的振动，称为弯曲振动或变形振动。

面内弯曲振动。在几个原子所构成的平面内进行的弯曲振动，称为面内弯曲振动。它又分为两种：一种是在振动过程中键角的变化类似剪子的“开”“闭”的振动，称为剪式振动（用 δ_s 表示）；另一种是整个基团在平面内摇摆的振动，称为摇摆振动（用 ρ 表示）。

面外弯曲振动。垂直于由几个原子构成的平面所进行的弯曲振动，称为面外弯曲振动。它又分为两种：一种是面外摆动振动，指两个原子同时向面上或面下摆动的振动形式（用 ω 表示）；另一种是扭曲振动，指一个原子向面上，另一个向面下摆动的振动形式称为扭动（用 τ 表示）。

图 7.19 示出二氧化碳分子的各种简正模式。二氧化碳有 3×3－5＝4 种简正模式，其中包括 3－1＝2 种伸缩振动和 4－2＝2 种弯曲振动。

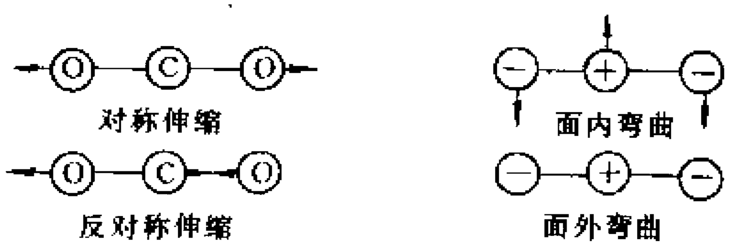


图 7.19　二氧化碳的各种简正模式

加号和减号分别表示从纸平面向外和向里运动

对称伸缩中碳原子核不动；在反对称伸缩中所有的核都动，从弯曲振动可以看出，只要一种振动模式绕分子轴旋转 90°，就可以变成另一种振动模式。很明显，这两种模式有相同的振动频率。

图 7.20 示出水分子各种简正模式。水有 3×3－6＝3 种简正模式，其中包括 3－1＝2 个伸缩振动和 3－2＝1 个弯曲振动。图 7.21 是$-CH_2$ 的各种简正模式。

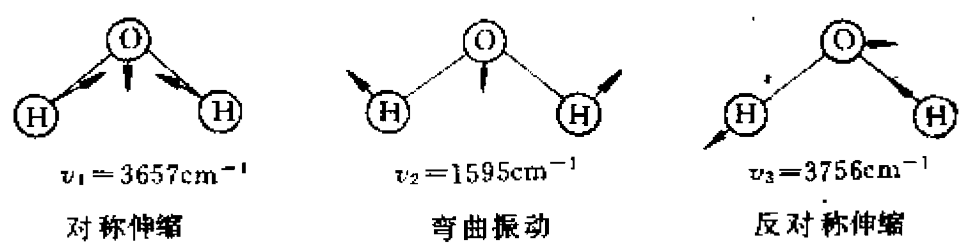


图 7.20　水的各种简正模式

重的氧原子比轻的氢原子振幅小得多

(3) 吸收峰（或谱带）数[1]

在理论上 N 个原子的分子的（$3N-6$）或（$3N-5$）个振动模式，可能有（$3N-6$）或（$3N-5$）个吸收峰，由于下列原因，使吸收峰的数目减少。

[1] 从理论上讲振动光谱中的每一个吸收峰，都有其精细结构，对应着转动能级的跃迁，但通常光谱仪观察不到，而得到一个吸收峰，实际上是一个吸收谱带。

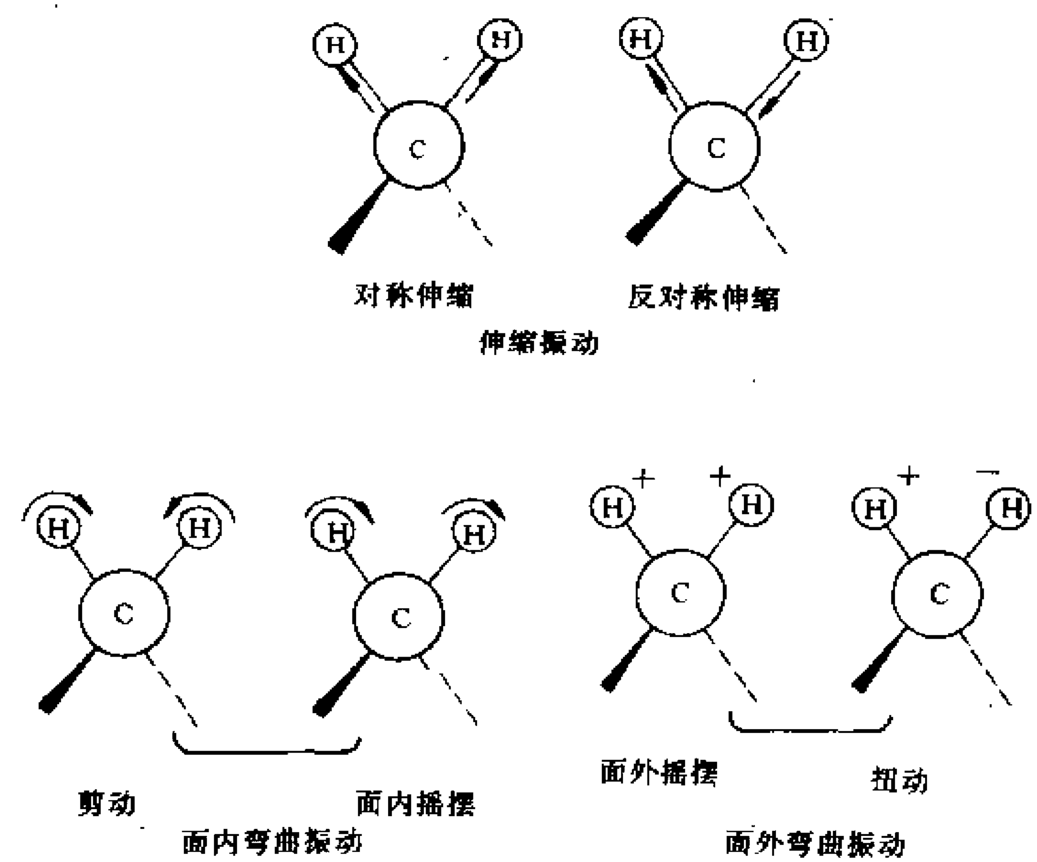


图 7.21　$-CH_2$ 的几种简正模式

①同双原子分子振动光谱的选律类似，多原子分子的简正模式也有选律，只有使分子的偶极矩发生变化的简正模式，才能吸收红外光，在红外光谱中有吸收带，即出现吸收峰。这种振动模式称为“红外活性”的；而不引起偶极矩变化的简正模式，称为“红外非活性”的，虽然分子按这种方式振动，但不能吸收红外光，故观察不到吸收峰。②频率完全相同的振动，发生“简并”。③强而宽的峰往往覆盖与它频率相近，弱而窄的吸收峰。④吸收峰有时落在红外区（4000～650cm^{-1}）以外。⑤吸收强度太弱以致于无法测量。

例如二氧化碳分子应有四种简正模式，但实际上只有在 667cm^{-1}和 2349cm^{-1}处，出现两个吸收峰。这是因为其中对称伸缩振动中心不引起偶极矩变化，因此无吸收峰。而面内弯曲振动（667cm^{-1}）和面外弯曲振动（667cm^{-1}），又因频率完全相同发生简并只出现一个峰。

同双原子分子一样，在常温下绝大多数多原子分子处于振动基态。在保持其他量子数都等于零的条件下，从 $v=0$ 跃迁到 $v=1$ 的能级，得到的红外光谱峰是基频峰，显然基频峰是最强的。

当然也有使峰增加的因素，由于分子振动的非谐性运动出现以下吸收谱峰：①从基态到第二或更高振动激发态（$v=2, 3\cdots$）的跃迁，给出的是倍频（泛音）峰。因为振动的非谐性，能级间隔不是等距离的。所以倍频往往不是基频波数的整数倍，而是略小些。②有时出现两个振动量子数同时改变的跃迁，对应吸收光的波数为 $\tilde{\nu}_1$ 和 $\tilde{\nu}_2$，给出合频（$\nu_1+\nu_2$）峰。③有时处于某一振动激发态的分子，吸收一定波数的光，而跃迁到更高振动激发态，得到差频（$\nu_2-\nu_1$）峰。显然，这些因素使吸收峰的数目增加，不过一般这些峰的强度较弱，因为常温大部分的跃迁是在基态和第一激发态之间，产生泛音、合频、差频峰跃迁几率很小，故其吸收峰强度较弱。

红外光谱所用的样品有气态，液态或固态。液态样品由于相邻分子的碰撞频率很大，大约 $10^{13}s^{-1}$，转动态的寿命非常短，转动能级的界限很难确定。而固态样品一般分子不能自由转动，因此凝聚相通常设有转动光谱。只有气压很低的气态样品，在红外光谱中才能显示出转动结构。对于多原子分子，某些振动 $\Delta J=0$ 的跃迁是允许的，于是谱带中心线处给出一组十分密集的谱线叫做 Q 支。

2. 特征频带区和指纹区

多原子分子中各个键的振动频率，常常受其他键或基团的影响，不同化学键受到的影响不一样，但可大致分两类。

（1）特征谱带区

经验表明，在红外光谱区（4000～1250cm^{-1}），分子中强度很大的键，如双键（C≡C，C=C，C=N，C=O 等），以及某些含氢原子的化学键 X—H（X=N，O，C 等），因为氢原子质量很小，X—H 键主要表现氢原子的振动特征，X 原子轻微的振动。吸收峰均位于高频区，所以受其他键的影响较小，在不同化合物的红外光谱中往往表现大致相同的吸收峰位置，称为化学键或基团的特征振动频率。红外光谱图上波数在 4000～1333cm^{-1}之间的高频区域吸收峰比较

稀疏，容易辨认，通常把该段叫特征谱带区。在该区域凡是能作为鉴定官能团的吸收峰，简称特征峰或特征频率。

对比正十一烷与正十一腈的谱图，后者在 2247cm^{-1}处多一个吸收谱，其他峰则基本一致，由于二者的分子结构仅差一个氰基，因此可以认为该峰是氰基峰，即由—C≡N 的伸缩振动所引起的基频峰（见图 7. 22）。

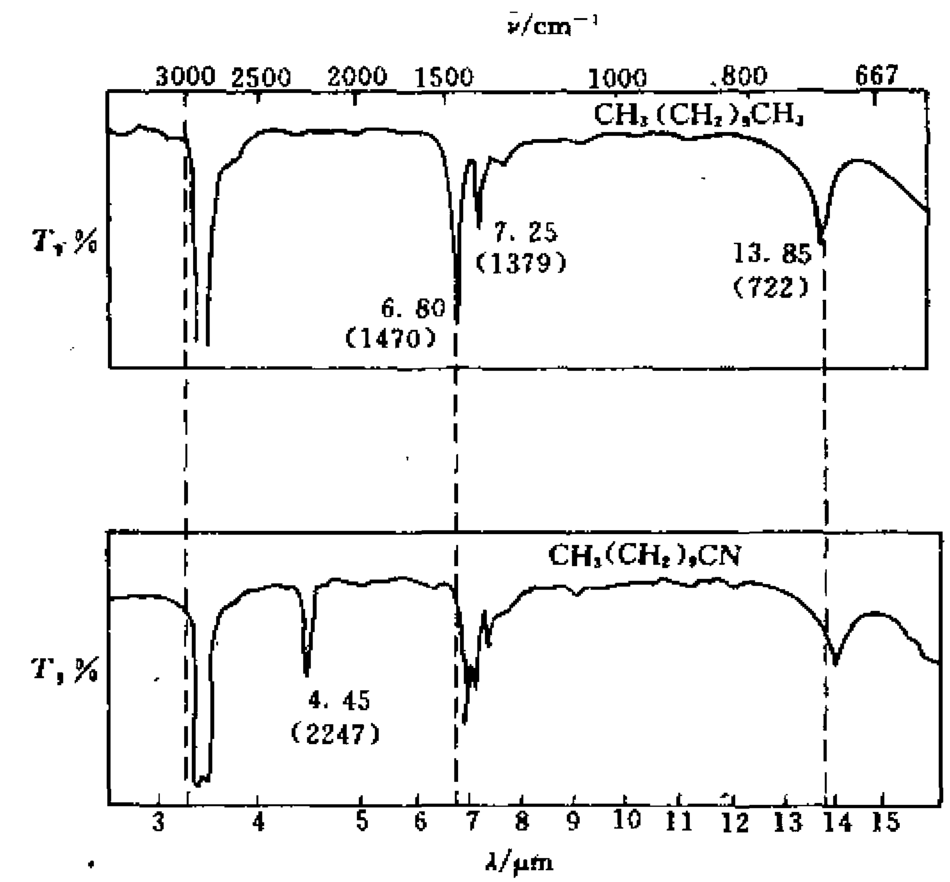


图 7. 22 正十一烷，正十一腈的红外吸收光谱

（2）指纹区

红外光谱的低频区（1250～400cm^{-1}）称为指纹区，该区域红外光的能量比特征频率区要低，所出现的谱带相当于各种单键，如 C—C，C—N，C—O，C—X（X 是卤素）等的伸缩振动，以及多数基团的弯曲振动。因为这些单键的强度相近，并且在分子中连接在一起相互影响，这个区域的红外光谱对于分子结构微小变化很敏感。同

时弯曲振动的能级差别较小，因此在此区域谱带一般较密集，但不同分子在这区域的红外光谱是不同的，好象人的指纹，故称该区域为指纹区。只要分子在化学结构上存在细小差异，如同系物，同分异构体和空间构象等，它们在指纹区就有明显的不同，因而可以用来推测和鉴别化合物。

3. 红外光谱的应用

常用的红外光谱仪为红外分光光度计，测试样品可以是气体，液体和固体，其中以固体样品最方便。但在进行定量分析时普遍采用溶液试样。

红外光谱主要用于物质的鉴定，基团与分子结构的测定，具有简便快速等优点。红外光谱也用于定量分析，但不如紫外光谱灵敏度高。

(1) 鉴定样品

每种物质都有特征的红外光谱，几乎没有发现两个样品具有相同的红外光谱。因此，在相同的测试条件下，若两个样品的谱图完全相同，则可以断定它们是同一物质。最好用标准样与被测样品，在相同条件下测定，然后进行对照。如无标准样，可选用标准谱图进行比较，鉴定未知样品。常用的是萨特勒红外标准图谱集。(Sadtler Catalog of Infrared Stardard Spectra)，为美国费城萨特勒研究室编制，共分两大类：纯化合物标准谱图和商品物质谱图，逐年增印。

(2) 确定基团和结构

(i) 由峰位确定基团及结构，峰位是基团定性的重要依据。确定基团峰位的顺序，要按先特征区后指纹区的原则，即先确定出在特征区 ($4000\sim1330cm^{-1}$) 出现的特征峰，然后在低波数的指纹区核实。常采用的步骤如下。

(a) 在 $2500cm^{-1}$以上区域为含氢化学键的伸缩振动区，没有氢键的 O—H 键的波数在 $3700\sim3600cm^{-1}$。饱和烃中的 C—H 键在 $3000\sim2850cm^{-1}$，而芳环上的 C—H 键在 $3050\sim3010cm^{-1}$，$3000cm^{-1}$是区分饱和烃和不饱和烃的分界线。

(b) $2500\sim2000cm^{-1}$为三重键 C≡C，C≡N 的伸缩振动区。

(c) $2000\sim1600cm^{-1}$为双键振动区，可分为两类：一类为羰基化合物 C=O，以及 C=C，C=N，N=N，N=O 等键的伸缩振动；另一类为苯环骨架的伸缩振动。

(d) 低于 $1600cm^{-1}$为大多数有机化合物的指纹区。

(e)若整个谱图只有很少几条宽而强的谱带，而且不出现有机官能团的谱带，则应考虑为无机化合物。

(ii) 借助于峰强和谱带的形状进一步证实某种基团。

例题 7.4 某未知物分子式为 $C_{12}H_{24}$，已知该化合物只有一个双键，试从红外光谱图 7.23 推出它的结构式。

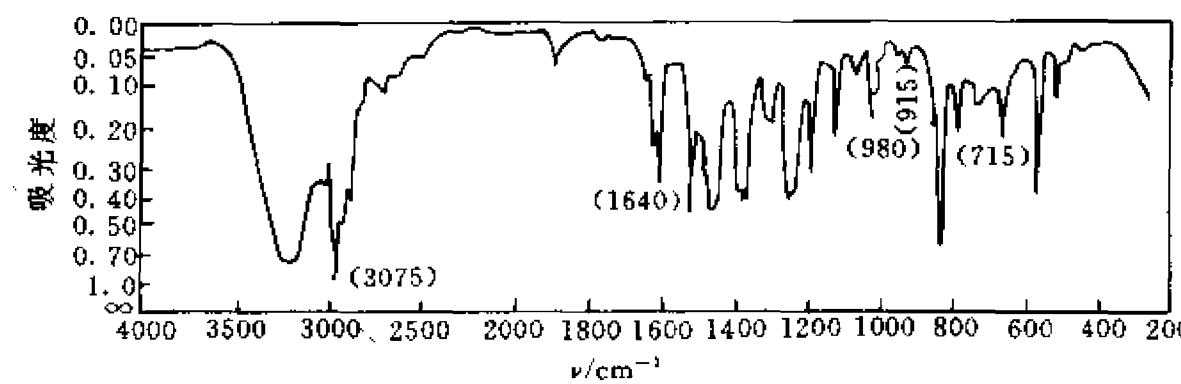


图 7.23 某 $C_{12}H_{24}$的红外光谱图

从红外光谱图特征区中在 $3075cm^{-1}$处有吸收峰，说明存在与不饱和烃相连的氢，在此区 $1640cm^{-1}$处还有 C=C 伸缩振动，这都证实了结构中有烯基存在。在特征区 $3000\sim2800cm^{-1}$的吸收峰，有 CH_3、CH_2存在，是直链化合物。在指纹区，$980cm^{-1}$，$915cm^{-1}$处有 =C—H 弯曲振动，该化合物有端乙烯基 ($-CH=CH_2$)，在 $715cm^{-1}$处 C—H 弯曲振动进一步证实该化合物是一个长碳链分子。综上所述，该未知物结构为：

$CH_2=CH\ (CH_2)_9CH_3$

(3) 定量分析

红外吸收光谱图纵坐标一般取透射率而不取吸光度。由于应用

红外光谱进行定量分析时，普遍采用溶液试样，在分析试样之前，先配制不同浓度的一系列标准溶液，逐一在分析波数处测出透射率，以透射率为纵坐标，以浓度为横坐标，绘制工作曲线，将未知样品在同一波数处测出透射率，对照工作曲线即可求出试样浓度。

*七、拉曼光谱简介

1. 拉曼光谱原理

拉曼光谱和红外光谱一样，都是由分子的振动和转动引起的，但两者的原理并不相同，红外光谱是吸收光谱，而拉曼光谱则是散射光谱。

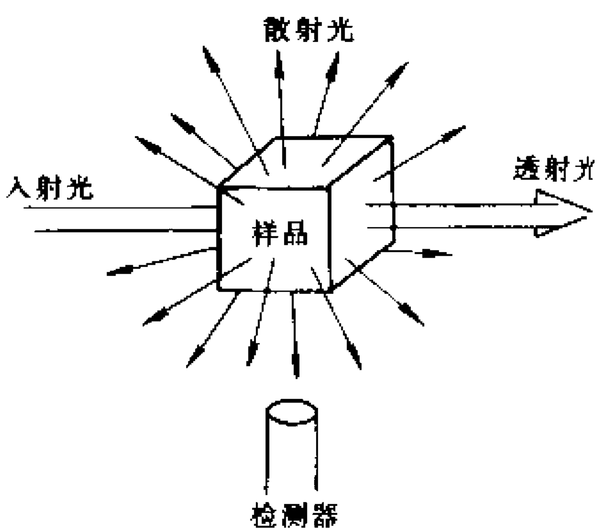


图 7.24 Raman 散射

1921 年印度学者拉曼（Raman），当他第一次看到地中海美丽蓝色的乳光（散射光）时，就下决心致力于液体散射光的研究。7 年后以 435.8nm汞蓝线光束照射液体苯，大部分入射光透过液层，方向与频率不发生变化；少部分光沿不同角度散射。在垂直入射光方向上，用光谱仪分析散射光，发现有两种情况：其中多数散射光的频率与入射光的频率相同，称为瑞利（Rayleigk）散射；少数散射光中有的频率略低于入射光的频率和有的频率略高于入射光的散射，称为拉曼散射（见图 7. 24）。

以后实验发现不仅液体样品，固体、气体样品也有同样的现象。

根据光的量子理论，一定频率的单色入射光，完全由能量相同的光子组成，光束穿越样品时，一些光子与分子发生碰撞，碰撞结果是光量子可以弹性地或非弹性地被分子所散射。在弹性散射中，光量子的方向发生变化，但能量不变；在非弹性散射中光量子有的失去部分能量给分子或有的从分子得到部分能量。因此光量子的能量

会减少或增加。非弹性散射是拉曼光谱研究的对象。

设入射光的波数为 $\tilde{\nu}_i$，拉曼散射光的频率为 $\tilde{\nu}_s$，则

$$\Delta\tilde{\nu}=\tilde{\nu}_s-\tilde{\nu}_i \tag{7-35}$$

$\Delta\tilde{\nu}$ 称为拉曼频率位移。当散射光的 $\tilde{\nu}_s=\tilde{\nu}_i$ 时称为瑞利线，当 $\tilde{\nu}_s<\tilde{\nu}_i$ 时称为斯托克斯（Stokes）线，当 $\tilde{\nu}_s>\tilde{\nu}_i$ 时称反斯托克斯线。$\Delta\tilde{\nu}$ 一般为 100～3000cm^{-1}，分别相当于远红外和近红外光谱的频率。对应于样品分子转动能级与振动能级的变化。

$\Delta\tilde{\nu}$ 不随入射光频率而变化，而与样品分子的振动、转动能级有关，这就是利用拉曼光谱进行分子结构分析和定性测量的依据。因此拉曼光谱是表征分子转动、振动能级特性的一个物理量，这种研究非弹性散射光的方法称为拉曼光谱法。

图 7. 25 是氧的振动-转动拉曼光谱，中间为频率与入射光相同（ν_i）的瑞利散射线，左侧为斯托克斯线（$\tilde{\nu}_s=\tilde{\nu}_i-\Delta\tilde{\nu}$），右侧为反斯托克斯线（$\tilde{\nu}_s=\tilde{\nu}_i+\Delta\tilde{\nu}$）。

原则上拉曼光谱的光一般能用可见光与紫外光，$\Delta\tilde{\nu}$ 的数值在远红外或近红外区，由式（7-35）可以看出散射光 $\tilde{\nu}_s$ 会在可见光区或紫外光区检测到。

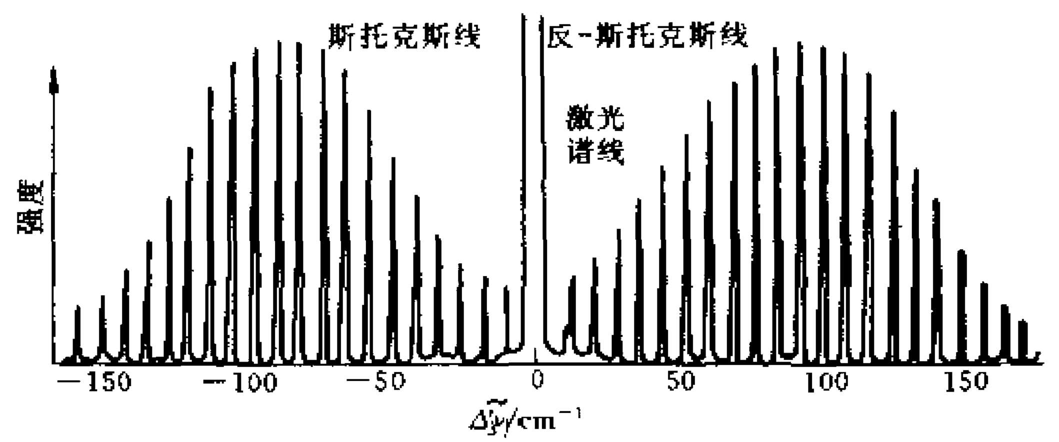


图 7.25 氧的拉曼光谱

光的散射与光的吸收产生的机理不同，前者与分子的极化率变化有关，后者与分子的偶极矩变化有关。

分子在振动过程中若极化率恒定不变，无振动拉曼光谱。实际上在振动过程中极化率总要发生变化，故无论是极性分子还是非极性分子都有振动拉曼光谱。

分子的极化率可由三个互相垂直的分量组成。无论极性分子或非极性分子，只要这三个分量不同，在转动过程中就有拉曼光谱。但若三个分量相同，如球形对称分子，如 CH_4、CCl_4，在转动过程中无拉曼光谱。因为具有各向异性的极化率的分子，在转动过程极化率才能发生变化，所以才有转动拉曼光谱。

2. 拉曼光谱仪

拉曼光谱仪所用光源，一般是用可见光或紫外光，因为紫外光不仅会被很多物质吸收，而且会引起分子离解，通常比较少用，故常用强的单色可见光（如“汞蓝色”435.8nm）为光源。样品可为无色的液体或溶液，因固体（大单晶除外）、气体样品的研究比较困难，较少使用。

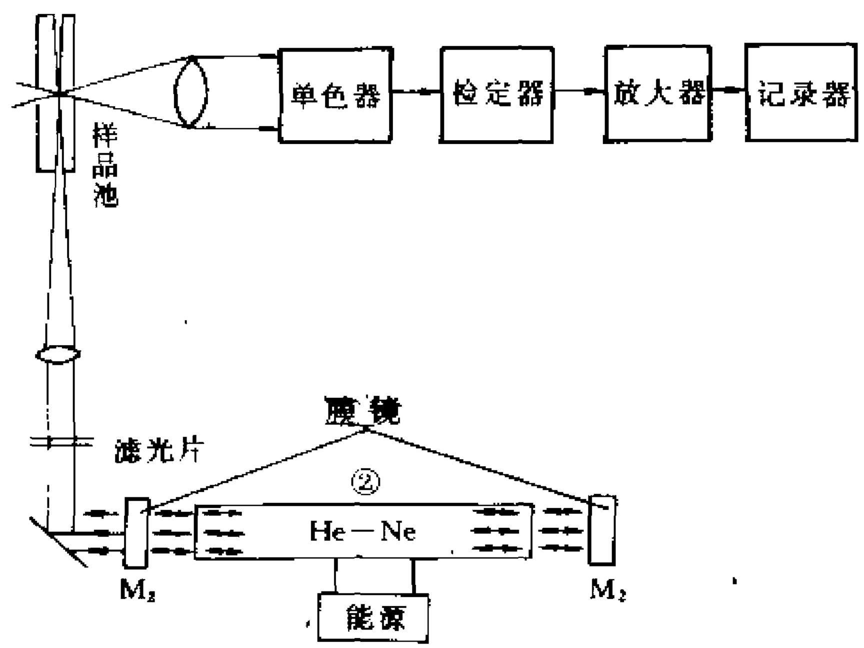


图 7.26　激光拉曼光谱仪示意图

观察弹性散射峰和非弹性散射峰的频率之差，以了解分子的振动与转动能级的情况。由于非弹性散射光很弱，大约只有入射光的百万分之一。拉曼光谱较难观测，但激光技术的发展，使得一度陷

于停滞的拉曼光谱又获得新的活力，灵敏度和分辨力大大提高。图 7.26 是激光拉曼光谱仪示意图。

3. 拉曼光谱的特点

拉曼光谱最适于研究分子中同种原子之间的非极性键的振动；而红外光谱最适于研究分子中不同种原子之间极性键的振动，二者相辅相成，同红外光谱相比，拉曼光谱有以下特点。

(i) 拉曼光谱低波数测量范围宽，常规测量范围为 40～4000cm^{-1}，特别是低于 650cm^{-1}的低频区，红外光谱的测定有困难，但拉曼光谱仪可以方便地测定。

(ii) 激光拉曼光谱在可见光区域内研究分子振动光谱，而红外光谱则是在红外光区进行光谱的吸收研究。这样，激光拉曼光谱仪较红外光谱仪大大降低了对样品池、单色仪和检测器等光学原件的要求。由于玻璃能够全部透射拉曼散射光，所以就可以用普通玻璃作样品池进行测试，这是红外光谱所不及的。

(iii) 水的拉曼光谱很弱，因此拉曼光谱适于水溶液的研究。由于水是优良溶剂，有些样品不能脱离水介质，这样就可以很方便地测试水溶液样品的激光拉曼光谱。水对红外光吸收很强，能产生强烈干扰，故不宜用红外光谱仪测水溶液样品。

(iv) 拉曼光谱带一般较红外谱带更锐，简单和易于解释。

(v) 拉曼光谱特别适于确定高聚物碳链骨架结构，是目前其他光谱方法无法比拟的。

八、紫外可见光谱及其应用

1. 概述

分子中电子能级跃迁时，吸收或发射的光位于紫外及可见光区，波段在 200～760nm 范围，所得到的分子光谱，称为紫外可见光谱（电子光谱）。所谓电子跃迁，主要是价电子（包括成键电子、反键电子、非键电子等）的跃迁，因为内层电子能量低，在紫外光照射下不易激发（对价电子的认识是以分子轨道理论为基础的）。

由于电子跃迁能级差远大于振动跃迁，因此常伴随振动与转动

能级的变化。如果是气体样品，在光谱上能分辨出振动结构，同时在振动谱带中又包含着转动谱线，因此气体样品的电子光谱是非常复杂的。但对于液体或固体样品，由于分子间相互作用较强，观察不到转动光谱，而振动谱带又合并成一个宽的吸收带，因而电子光谱一般都是宽峰。

图 7.27 是典型紫外吸收光谱的示意图，图中曲线的峰 1 称为吸收峰，它所对应的波长称最大吸收波长（λ_{max}），曲线的谷 2 所对应的波长称最低吸收波长（λ_{min}）；在峰旁边一个小的曲折 3 称为肩峰；在吸收曲线的波长最短一端，吸收相当大但不成峰形的部分称为末端吸收。整个吸收光谱的形状是检定化合物的标志。

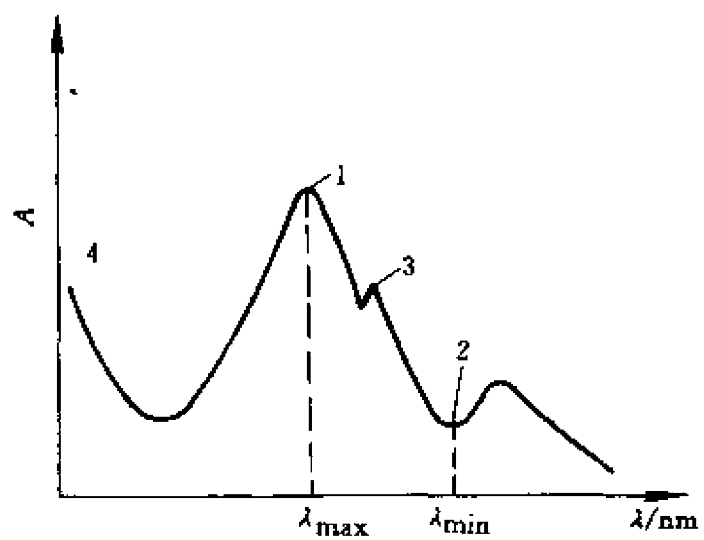


图 7.27　紫外吸收光谱示意图

纵坐标以吸光度 A 表示，也可以用百分透光率 $T\%$ 表示，也有以摩尔吸光系数表示的。横坐标以波长表示，也有以波数或频率表示的，但较少见。

紫外可见光的能量和化学键能量相当，因此电子光谱的研究可以提供有关分子结构的信息。但紫外可见光谱的吸收峰数目与光谱的特征性远不如红外光谱，故在推断分子结构方面，远不如红外光谱，一般只起辅助作用。紫外可见光谱主要用于物质的定量分析。

2. 电子跃迁的类型

化合物的紫外可见光谱主要是分子中价电子的跃迁产生的。

(i) σ—σ^* 跃迁　在成键 σ 轨道中的电子，吸收一定频率的光可以跃迁到反键 σ^* 轨道，也可跃迁到能量更高的分子轨道上。由于 σ 轨道中的电子能级比较低，$\sigma\to\sigma^*$ 跃迁能差大，产生的光谱在远紫外区（150nm 以下）。因此烷烃在近紫外及可见光区没有吸收带，在测定紫外光谱中可用来做溶剂，这类基团一般称为非生色基。如 CH_4、C_2H_6 的 $\sigma\to\sigma^*$ 跃迁分别在 125nm 和 135nm 有吸收峰，饱和烃类吸收峰波长一般都小于 150nm，超出一般仪器的检测范围。

(ii) π—π^* 跃迁　含有双键的基团中除 σ 轨道外，还有能级较高的 π 轨道，π 电子吸收光能后可以跃迁到反键 π^* 轨道上，即 $\pi\to\pi^*$ 跃迁。产生的吸收峰大都在 200nm 左右，在近紫外区或接近近紫外区。摩尔吸光系数（ϵ）很大，属于强吸收。例如乙烯吸收峰在 165nm，ϵ 为 10^4。

(iii) n—π^* 跃迁　含有杂原子的不饱和基团（如 C=O、C=S 以及—N=等）杂原子上的孤对电子处在非键轨道上，用 n 表示。它的能级较高，可跃迁到 π^* 轨道上，即 $n\to\pi^*$ 跃迁，所需能量较少，产生的吸收峰在 200nm 以上，出现在紫外区或可见光区。不过 $n\to\pi^*$ 跃迁摩尔吸光系数小，属弱吸收。例如丙酮，除有 $\pi\to\pi^*$ 跃迁的强吸收以外，还有吸收峰在 280nm 左右的 $n\to\pi^*$ 跃迁，ϵ 只有 10～30。

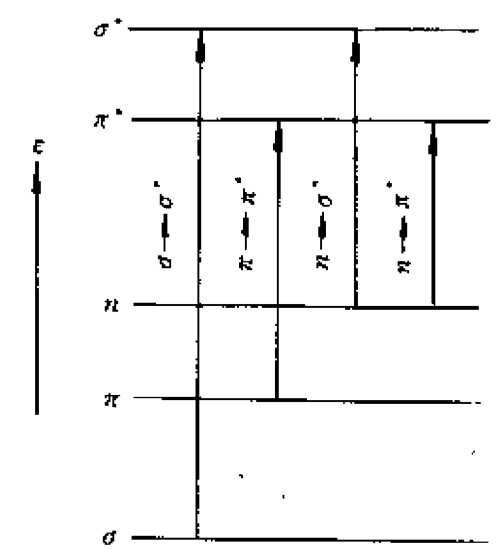


图 7.28　分子中价电子能吸收及跃迁类型

(iv) n—σ^* 跃迁　当饱和烃中的氢被含有孤对电子的杂原子（O、N、Si、卤素等原子）取代后，处在非键轨道 n 上的孤对电子，即非键电子，它的能量比 σ 轨道能量高些，非键电子可跃

迁到 σ^* 轨道上，即 $n \to \sigma^*$ 跃迁，所需能量与 $\pi—\pi^*$ 跃迁相近，吸收峰接近紫外区或进入紫外区。如甲醇，除 $\sigma \to \sigma^*$ 跃迁的吸收峰外，其 $n \to \sigma^*$ 跃迁的吸收峰在 183nm，ε 为 150；又如三甲基胺 $(CH_3)_3N$ 的 $n \to \sigma^*$ 跃迁，吸收峰在 227nm，ε 约 900，属于中强吸收。

综上所述，电子由基态跃迁到激发态时所需要的能量是不同的，所以吸收不同波长的光。它们所需要的能量大小，示意于图 7. 28。其中，$n—\pi^*$ 跃迁所需的能量在可见光区和紫外光区，吸收的波长可用紫外可见分光光度计测定。孤立双键的 $\pi—\pi^*$ 与 $n—\pi^*$ 跃迁所需的能量大小差不多，它们都靠近 200nm，有的吸收峰大于 200nm，有的小于 200nm，它们在吸收光谱上常呈现末端吸收。另外，$\pi—\pi^*$ 跃迁的摩尔吸收系数比 $n—\pi^*$ 大得多，表明前者电子跃迁几率较大，在浓度相同的两种物质中，$\pi—\pi^*$ 跃迁的吸收峰比 $n—\pi^*$ 跃迁高。

3. 发色团和助色团

(1) 发色团

许多物质的颜色与分子内含有能使物质发色的基团有关，它们被称为发色团，发色团有好多种，主要的三种类型：含有 π 键的基团；含有 π 键并且有孤对电 子的基团，过渡金属离子。前两种主要是使用有机化合物生色的发色团，例如 C=C 键的 $\pi—\pi^*$ 跃迁，吸收峰在 180nm 附近，为紫外区，若双键处于共轭体系，由于其分子轨道能级靠得比较近，则 $\pi \to \pi^*$ 跃迁移到可见光区。

醛、酮分子中的羰基氧原子上的非键孤对电子，在光的激发下能向羰基空的 π^* 轨道跃迁，即 $n—\pi^*$ 跃迁，吸收带在 290nm 附近。在近紫外区。如果分子中有几个发色团相互共轭，而各发色团产生的吸收带消失，出现共轭体系的吸收带，其波长增长，可进入可见光区，吸收强度显著增加，物质带有颜色。

常见有以下基团：C=C、C≡C、C=N、C=O、N=N、N=O、C=C−C=C 等，因为这些基团能发生 $\pi—\pi^*$ 或 $n—\pi^*$ 跃迁，所产生的吸收带在近紫外区或进入紫外区，甚至可达可见光区。在共轭或其他基团影响下，向长波方向移动。

过渡金属离子的颜色，起因于过渡金属配合物的颜色。例如

Cu^{2+} (aq)，MnO_4^- (aq) (aq 表示水溶液)，都与水分子形成配合物。过渡金属离子具有未充满的 d 轨道，在配位场的作用下，d 轨道发生分裂，在不同 d 轨道能级之间，可能发生 d 电子跃迁，即 $d—d$ 跃迁。通常 $d-d$ 跃迁所产生的吸收带在近紫外和可见光区。所以过渡金属配合物一般都具有颜色，被看到的颜色是吸收光的补色。

(2) 助色团

有色原子或原子团、本身不会使化合物产生颜色，在紫外可见光区没有产生吸收光的一些基团，但当它们与一定的发色团相连接时，则可使发色团所产生的吸收峰，向长波方向移动，并使吸收强度增加（颜色加深），这样的原子或原子团叫助色团。它们大都是含有孤对电子的基团，常见的助色团有 OH、OR、SH、NH、NHR、X（卤素）等。

助色团与饱和基团相连，只使吸收波长增长，但与不饱和基团或共轭基团相连时，不仅使吸收波长增长，而且使吸收强度也增加，例如苯的一个吸收峰在 255nm，ε 为 200。当苯环上一个氢被羟基取代后，吸收峰移至 270nm，ε 为 1450。

吸收峰向长波移动的现象称为红移，向短波移动的现象称为蓝移或浅色移动。

4. 应用

紫外可见光谱常用的仪器是紫外可见分光光度计。主要用于测定分子结构和定量分析。但是在测定结构方面不如红外光谱应用普遍，在定量分析方面优于红外光谱。

(1) 测定分子结构

根据化合物吸收光谱的特征，如吸收曲线的形状，吸收峰的数目以及各吸收峰波长及摩尔吸光系数来鉴定发色基团，确定有无共轭体系，推断分子结构。

(i) 根据光谱的吸收范围来推断有机物的分子结构

紫外光谱在 220～400nm 范围内无吸收带，则可以判断该化合物可能是饱和烃的直链烃，脂环烃或其他脂肪族化合物或只含有一个双键的烯烃。

紫外光谱图中在 270～350nm 有弱吸收带，该化合物含有孤对电子 n 的简单非共轭发色团，如羰基、硝基等。

在紫外光谱中的 210～250nm 范围内有强吸收带，$\varepsilon \geqslant 10^4$，可能是含有共轭键化合物。

在紫外光谱中 250～300 范围有中等强吸收带，$\varepsilon = 10^3 \sim 10^4$，这是苯环吸收带特征、因此该化合物可能有苯环。

(ii) 根据吸收带特征来推断有机物分子结构

分子结构的确定：例如水合氯醛结构的确定、水合氯醛是由三氯乙醛与水化合而成，三氯乙醛在已烷中的最大吸收波长是 290nm，$\varepsilon = 33$，这是羰基的典型吸收；而三氯乙醛在水中则无 290nm 处的最大吸收，从而推断三氯乙醛形成了水合物，其结构应为 CCl_3—CHOHOH，而不再是 CCl_3CHO。

顺反异构体的判断，通常反式异构体吸收紫外可见光比顺式波长长，吸收强度大。例如丁酸二烯，顺式异构体最大吸收波长是 198nm，$\varepsilon = 2.6 \times 10^4$；反式异构体的最大吸收波长是 214，$\varepsilon = 3.4 \times 10^4$。

利用紫外可见光谱鉴定有机官能团远不如红外光谱，因为大多数结构较简单的官能团，在近紫外区只有微弱吸收或无吸收，并且紫外可见光谱比较简单，特征性不强。但是在某些方面，如鉴定发色团，识别共轭体系有独道之处，可以作为其他鉴定方法的补充。

例题 7.5 乙酰乙酸乙酯存在酮式和烯醇式两种互变异构体。将其溶于极性溶剂中测定时，有一弱峰，λ_{max} 为 272nm，$\varepsilon_{max} = 16$；溶于非极性溶剂测定时，形成 λ_{max} 为 244nm 的强峰，问各以何种互变异构体存于相应的溶剂中。

解：在极性溶剂有一弱峰 λ_{max} 为 272nm，表明该峰是 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的，故可确定在极性溶剂中以酮式异构体存在。在非极性溶剂中形成强峰，$\lambda_{max} = 244$nm，表明该化合物是含共轭键化合物，因此主要以烯醇式异构体存在。

(2) 定量分析

紫外可见光谱在进行定量分析时，具有快速、灵敏度高、混合

物各组分事先不需要分离等优点。目前广泛用于微量或痕量分析。

(i) 组分的测定　根据朗伯-比尔定律 $A = \varepsilon c l$，如果液层厚度保持不变（l 一定），入射光波长和其他条件保持不变，则在一定范围内，所测得吸光度 A 与待测物质的浓度 c 成正比，配制一系列已知的不同浓度的标准溶液，在最大吸收波长 λ_{max} 处，分别测定吸光度，以标准溶液的浓度 c 为横坐标，相应的吸光度 A 为纵坐标，给出标准曲线。

在同样条件下，测定的未知样品的吸光度，从工作曲线上即查出该样品的浓度。

一点对照法是先配制一个与试样溶液浓度尽量接近的标准溶液。然后，在相同条件下测定标准溶液与样品的吸光度 $A_{标}$（标准溶液吸光度）和 $A_{样}$（试样溶液吸光度），根据朗伯-比尔定律进行计算：

$$\frac{C_{样}}{C_{标}} = \frac{A_{样}}{A_{标}}$$

吸光系数法是利用标准样品的摩尔吸光系数 ε 与待测试样的摩尔吸光系数比值来测定含量。

$$样品\% = \frac{\varepsilon_{样,max}}{\varepsilon_{标,max}} \times 100 \qquad (7\text{-}36)$$

(ii) 微量杂质的检测　利用紫外光谱可以方便地检测出某些化合物中的微量杂质，例如环已烷中含有微量苯，由于苯吸收带的最大吸收波长 $\lambda_{max} = 255$nm，而环已烷在此处无吸收，因此根据在 255nm 处有无吸收，即可判断环已烷中是否有微量杂质苯存在。

例题 7.6 例题 7.5 所示的乙酰乙酸乙酯，烯醇式的含量可用紫外光谱法测定，测得该化合物的已烷溶液于 244nm 处的 ε_{max}（混合物）=8100，已知纯烯醇式 $\varepsilon_{max} = 1600$，求已烷溶液中醇式含量。

解：设烯醇式含量为 $x\%$，由式（7-36）有

$\varepsilon_{样,max} = 8100$，$\varepsilon_{标,max} = 16000$

$$x\% = \frac{\varepsilon_{样,max}}{\varepsilon_{标,max}} \times 100 = \frac{8100 \times 100}{16000} = 50.6$$

烯醇式含量为 50.6%。

由于紫外可见光谱摩尔吸光系数比较大（较红外光谱大两个数

量级），灵敏度比较高，而且由于波长可以选择，用于混合物分析，样品不用分离，这是一般化学方法所不及的。凡是能在 200～1000nm 有吸收的或加上适当试剂能产生吸收的有机或无机化合物，都可以考虑用此法进行分析。

九、基本例题解

（1）有一种蓝色染料，其吸收带出现于可见光谱区 700nm 处；试计算以 erg・mol，kJ・mol^{-1}eV，cm^{-1}、Hz 为单位跃迁的能量。

解：$\lambda=700\text{nm}$

$$=700\text{nm}\times\frac{1\text{m}}{10^9\text{nm}}\times\frac{10^2\text{cm}}{1\text{m}}=7\times10^{-5}\text{cm}$$

又

$$h=6.627\times10^{-27}\text{erg}\cdot\text{s}$$

将此等数值代入公式，则得

$$E=\frac{hc}{\lambda}$$

$$=(6.627\times10^{-27}\text{erg}\cdot\text{s})\times(3\times10^{10}\text{cm}\cdot\text{s}^{-1})\times(\frac{1}{7\times10^{-5}\text{cm}})$$

$$=2.84\times10^{-12}\text{erg}\cdot\text{molec}\cdot{}^{-1}$$

$$=(2.84\times10^{-12}\text{erg}\cdot\text{molec}\cdot{}^{-1})\times(\frac{1\text{eV}}{1.602\times10^{-12}\text{erg}\cdot\text{molec}\cdot{}^{-1}})$$

$$=1.773\text{eV}$$

$$=(2.84\times10^{-12}\text{erg}\cdot\text{molec}\cdot{}^{-1})\times(\frac{1\text{J}}{10^7\text{erg}})\times(\frac{1\text{kJ}}{1000\text{J}})\times(\frac{6.023\times10^{23}\text{molec}\cdot}{1\text{mol}})$$

$$=1.711\times10^2\text{kJ}\cdot\text{mol}$$

$$=(2.84\times10^{-12}\text{erg}\cdot\text{molec}\cdot{}^{-1})\times(\frac{1\text{MHz}}{6.626\times10^{-21}\text{erg}\cdot\text{molec}\cdot{}^{-1}})\times(\frac{10^6\text{Hz}}{1\text{MHz}})$$

$$=4.28\times10^{14}\text{Hz}$$

$$=\frac{1}{700\text{nm}\times10^{-7}\text{cm/nm}}=1.429\times10^4\text{cm}^{-1}$$

（2）一氧化碳在微波光谱区，吸收能量为 1.153×10^5MHz。这吸收归属于 $J=0\sim J=1$ 的跃迁，试计算一氧化碳分子的核间距及转动惯量。

解：已知由 $J=0\sim J=1$ 时，$\nu=1.153\times10^5\text{MHz}=1.153\times10^{11}\text{s}^{-1}$，由式(7-16) 知

$$\nu=\frac{h}{4\pi^2 I},\quad I=\frac{h}{4\pi^2\nu}\quad(\nu=c\tilde{\nu}),$$

所以

$$I=\frac{h}{4\pi^2\nu}=\frac{6.6262\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}}{4\times(3.142)^2\times(1.153\times10^{11}\text{s}^{-1})}$$

$$=1.455\times10^{-46}\text{kg}\cdot\text{m}^2$$

假设一氧化碳纯由 C^{12} 与 O^{16} 构成，则

$$\mu=\frac{m_c\cdot m_o}{m_c+m_o}=\frac{M_c\cdot M_o}{M_c+M_o}\frac{1}{L}=\frac{(12)\times(15.995)}{(12)+(15.995)}\cdot\frac{1}{6.02\times10^{23}}$$

$$=1.1389\times10^{-26}\text{kg}$$

因 $I=\mu r^2$，故

$$r=\sqrt{\frac{I}{\mu}}=(\frac{1.4556\times10^{-46}}{1.1389\times10^{-26}})^{\frac{1}{2}}$$

$$=(1.2786\times10^{-20})^{1/2}\text{m}$$

$$=1.131\times10^{-10}\text{m}$$

$$=113.1\text{pm}$$

（3）试计算 C—H、C—D 键振动的零点能比。假设键振动遵循式 (7-19)，而且 C—H、C—D 键的力常数相等。

解：谐振动零点能为

$$E_0=\frac{1}{2}h\nu_e\qquad\text{其中 }\nu_e=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$E_{0,\text{C-H}}=\frac{1}{2}h\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k_{\text{C-H}}}{\mu_{\text{C-H}}}}$$

$$E_{0,\text{C-D}}=\frac{1}{2}h\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k_{\text{C-D}}}{\mu_{\text{C-D}}}}$$

假设 $k_{\text{C-H}}=k_{\text{C-D}}$得

$$\frac{E_{0,C-H}}{E_{0,C-D}}=\sqrt{\frac{\mu_{C-D}}{\mu_{C-H}}}$$

由于

$$\mu_{C-H}=\frac{m_C m_H}{m_C+m_H}=\frac{12}{13L}$$

$$\mu_{C-D}=\frac{m_C m_D}{m_C+m_D}=\frac{24}{14L}=\frac{12}{7L}$$

代入前式，结果得

$$\frac{E_{0,C-H}}{E_{0,C-D}}=\sqrt{\frac{12/7N_0}{12/13N_0}}=\sqrt{\frac{13}{7}}=1.36$$

（4）CO 的近红外光谱在 2144cm^{-1}有一强谱带，试计算：

（i）CO 的基本谱带的频率。

（ii）振动周期。

（iii）力学常数。

（iv）CO 的零点能。

解：（i）光谱中强度最大的一条谱带称为基本谱带，其频率为

$$\nu=C\tilde{\nu}=2144\times3\times10^{10}=6.432\times10^{13}(s^{-1})$$

（ii）振动周期为

$$T=\frac{1}{\nu}=\frac{1}{6.432\times10^{13}}=1.555\times10^{-14}s$$

（iii）力学常数

$$K=4\pi^2\nu^2\mu$$

其中 μ 为 CO 的折合质量

$$\mu=\frac{m_c m_o}{m_c+m_o}=\frac{M_c M_o}{(M_c+M_o)\ L}=1.139\times10^{-29}kg$$

所以得到

$$K=\frac{4\times(3.142)^2\times(6.432\times10^{13})^2\times16\times12}{28\times6.022\times10^{23}}\times10^{-3}$$

$$=1862(N\cdot m^{-1})$$

（iv）CO 的零点能，

将 CO 视为谐振子，则零点能为：

$$E=\frac{1}{2}h\nu_e$$

$$=\frac{1}{2}\times6.626\times10^{-34}\times6.432\times10^{13}=21.31\times10^{-20}J$$

$$=128\times10^2(J\cdot mol^{-1})=12.8(kJ\cdot mol^{-1})$$

（5）某无色透明液体，沸点为 142℃，分子式 C_8H_{10}，其红外线吸收光谱图如图 7.29 所示，判定结构式。

解：3030cm^{-1}、3050cm^{-1}及 3060cm^{-1}峰是苯环中＝C—H 的伸缩振动峰，1497cm^{-1}是苯环骨架的第一强峰；在 2000～1667cm^{-1}峰

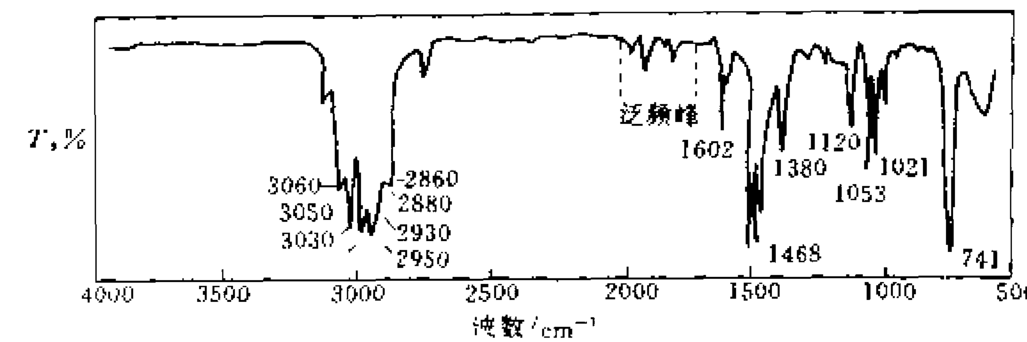


图 7.29 C_8H_{10}的红外吸收光谱

是邻位取代；1602cm^{-1}也有吸收。以上都证明有苯环存在，而且是二取代苯，可以从指纹区得到进一步证实。

1120cm^{-1}、1053cm^{-1}及 1021cm^{-1}处都证明 δ_{Ar-H}。741 峰，单峰、是落在邻位双取代 770～735cm^{-1}之间，证实未知物具有邻位双取代苯。在特征区有第二强峰为 1468cm^{-1}，是烷基苯的 δ_{C-H}，其相关峰为 2975cm^{-1}、2950cm^{-1}、2930cm^{-1}、2880cm^{-1}、2860cm^{-1}、1380cm^{-1}，都证明是烷基苯。对照标准谱图，得知未知物为邻二甲苯。

归属：如表 7.3 所示。

表 7.3 各峰的归属

频率，cm^{-1}	归属	结构单元
3000～2800	ν_{C-H}饱和	
1468	δ^{as}_{C-H}亚甲基	$-CH_3$
1380	δ^{s}_{C-H}甲基	$-CH_3$
3030，3050，3060	ν_{Ar-H}	
1602，1490	$\nu_{C=C}$	
2000～1667	泛频峰	
1120，1053，1021	δ_{Ar-H}	
741	邻二取代 ν_{C-H}	

习 题

7.1 产生红外吸收的条件是什么？是否任何分子振动都会产生红外吸收？

7.2 以亚甲基$-CH_2$为例说明分子的基本振动模式。

7.3 指出下列分子的振动在红外光谱中是否有活性？

CH_3-CH_3　　C—C 伸缩振动，弯曲振动

SO_2　　对称伸缩振动

7.4 CO 的一个基本振动模式，引起$2144cm^{-1}$的红外吸收，计算 CO 的振动频率、力常数及零点能。

7.5 $-NH_2$基的转动惯量为$1.68\times10^{-47}kg\cdot m^2$，求$J=2\rightarrow3$的跃迁所吸收光的波长、波数、频率。

7.6 一个未知分子 xy 的振动频率$\bar{\nu}=2331cm^{-1}$，力常数$K=2245N\cdot m^{-1}$，双原子氧化物 XO 的$\bar{\nu}=1876cm^{-1}$，$K=1550N\cdot m$，确定 xy 分子。

7.7 (a) 写出一维谐振子$V=\frac{1}{2}Ka^2$的哈密顿算符$\hat{H}$。

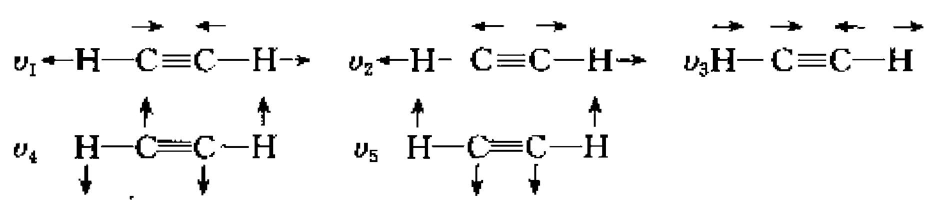
(b) 证明$\hat{H}$的本征函数是$\psi_1=\exp(-ax^2)$和$\psi_2=x\exp(-ax^2)$

(c) 证明ψ_1与ψ_2是正交波函数。

(d) 若本征值$E=(\nu+\frac{1}{2})h\nu_e$，求 a 值。

7.8 N_2O的红外光谱三个基本振动频率为 589、128.5 和$2224cm^{-1}$，求所对应的N_2O的简振模式。

7.9 乙炔的振动模式如下



在红外光谱中，哪些是活外活性的？

7.10 用光径长 2mm 的小池，装满溴的四氯化碳溶液，光通过后，测得下列数据，问溴在所用波长下的消光系数是多少？

(Br_2) /mol·dm^{-3}	0.001	0.005	0.010	0.050
透射率%	81.4	35.6	12.7	3×10^{-3}

7.11 用同 7.10 题相同的样品池，内装$0.01mol\cdot dm^{-3}$苯，在入射光波长为 256nm 时有一吸收峰，透射光强度 λ 为入射光强度的 48%，求苯在该频率下的摩尔吸光系数是多少？

7.12 碘化氢的纯转动光谱由间距$13.10cm^{-1}$谱线组成，问分子的键长是多少？

7.13 氯化氢气体的转动吸收光谱有如下位置 83.32，104.13，124.73，145.37，165.89，189.32cm^{-1}，计算分子的转动惯量和键长是多少？

7.14 证明由质量m_A和m_B两个原子组成的双原子分子其键长为 R 时转动惯量为$\frac{m_Am_B}{m_A+m_B}R^2$，问氢分子（$H_2$）和碘分子（$I_2$）的转动惯量是多少？（$R_{H_2}=0.074nm$，$R_{I_2}=0.2666nm$）？

7.15 $^1H^{35}Cl$的 P 支谱线在 2865.1，2843.6，2821.6cm^{-1}，对应于$J=1$，2，3；R 支谱线于 2096.2，2445.0，2963.3cm^{-1}对应于$J=0$，1，2，3 求力常数，较高和较低级振动态的键长。

7.16 给出下列物质简正振动的数目 (a) SO_2，(b) CCl_4。

7.17 画出水的简正模式，解释哪些是红外活性的和非活性的。

7.18 非那西汀与咖啡因在氯仿中λ_{max}分别为 250nm 及 275nm，在含有上述两组分的氯仿溶液中，在 250nm 及 270nm 处测得吸光度为 0.795 和 0.280。用 10mg/l 的标准非那西汀溶液在 250nm 和 275nm 处测得吸光度为 0.767 和 0.200，用同样浓度标准的咖啡因溶液在 250nm 和 275nm 测得吸光度为 0.177 和 0.518，设吸收池厚度为 1cm，求两种化合物浓度。

7.19 已知丙酮的红外光谱图如图 7.30，根据谱图给出鉴别丙酮的红外光谱中某些特征键或基团的波数（cm ¹）。

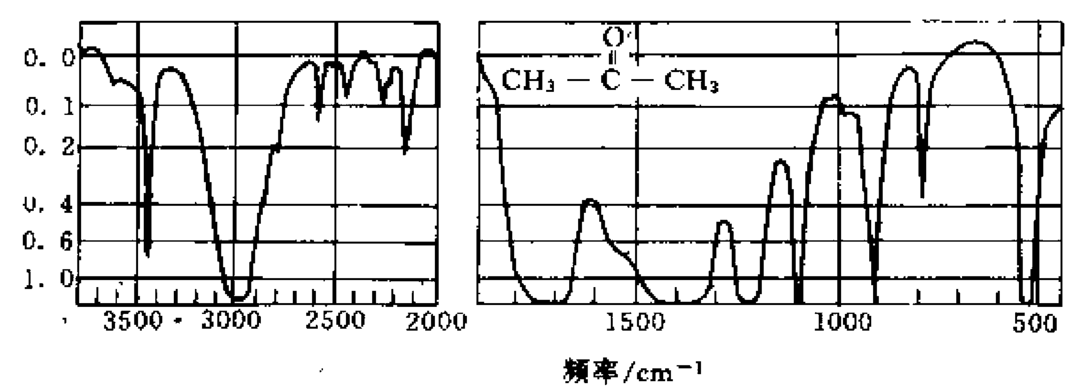


图 7.30 丙酮的红外吸收光谱

7.20 实验测得碘化氢分子基本谱带和第一泛音带分别为$2230cm^{-1}$和

$4381cm^{-1}$，求（a）碘化氢的力常数。（b）碘化氢的光谱离解能。

7.21 在碘化氢的振动光谱图中，观察到 $2230cm^{-1}$ 强吸收峰。若碘化氢的简正模式看成谐振子，则

（a）说明此简正模式是否为红外活性的。

（b）计算碘化氢的简正振动频率。

（c）计算零点能。

（d）计算碘化氢简正振动的力常数。

第八章　晶体结构

前几章介绍了原子、分子的性质。然而通常物质不是以单个原子或分子状态存在，而是以大量原子、分子的聚集状态——气体、液体、固体等状态存在。固态物质可以分为晶体和无定形体两大类。自然界的固体物质中，绝大多数是晶体，因此对于晶体的研究是非常重要的。如常见的晶体有食盐、水晶（透明的二氧化硅晶体）等。晶体中的微粒（原子、离子、分子等）在空间有规律地排列着，晶体的许多特性都和微粒排列的规律性即结构周期性有关。自然界中也有部分固体物质是无定形体，如玻璃、松香等，这些物质的分子象液体那样不规则地排列着，可以看作过冷状态的液体。本章只讨论晶体结构问题。

晶体性质是由晶体的化学组成及空间结构决定的。研究晶体的组成、结构和性质之间关系的科学称为结晶化学，它是化学学科中的一个重要分支，包括三部分内容：几何结晶学，X 射线结构分析，晶体化学。

几何结晶学，从几何学的点、线、面和对称性等角度来认识晶体结构的周期性。X 射线结构分析，应用 X 射线测定晶体组成和结构方法。晶体化学，主要研究晶体的组成与结构之间关系。

本章将简单介绍这三方面的内容。

一、晶体结构的周期性和点阵概念

晶体有固定的熔点，用肉眼可以观察到有规则的形状，具有一定的对称性……晶体的这些特性不同于无定形固体，X 射线衍射结果指出，无定形固体是无序的，而晶体是有序结构。晶体中的微粒（原子、离子或分子）在空间作有规律的排列，按着同一结构单位及取向周期重复，这个特点叫做晶体结构的周期性。周期重复的结构

单位，就是在空间排布上，每隔相同的距离重复出现的微粒或由微粒按一定结构组成的集团，称为结构基元，简称基元。在整个晶体中基元的环境是相同的。重复的取向就是周期重复的方向。由此可见，所谓结构的周期性的含意包括基元与方向两部分内容。晶体不同，周期重复的内容（基元与方向）就有可能不同。

以 NaCl 晶体结构的周期性为例，见图 8.1，图中把 Na^+ 与 Cl^- 离子用圆球表示，并以晶体中两种离子的半径比画成，能够看出 Na^+ 与 Cl^- 离子交替地规则排列着。在空间 a、b、c 三个方向上，最近两个 Na^+（或 Cl^-）离子之间的距离为 562.8pm，这个距离称为结构周期或重复周期。每个 Na^+ 离子周围对称排着 6 个 Cl^- 离子，稍远一些则有 12 个对称排布着 Na^+ 离子，等等。显然，该晶体中所有 Na^+ 离子的周围环境（指物质及几何环境两个方面）都相同。同样，所有 Cl^- 离子的周围环境也相同。但任何一个 Na^+ 离子与任何一个 Cl^- 离子的周围环境却不相同。因此 NaCl 晶体的基元由一个 Na^+ 离子或由一个 Cl^- 离子组成。同样分析，得出 Cu 晶体的基元是一个 Cu 原子，Zn 晶体的基元由两个 Zn 原子组成，CO_2 晶体的基元由四个 CO_2 分子组成。

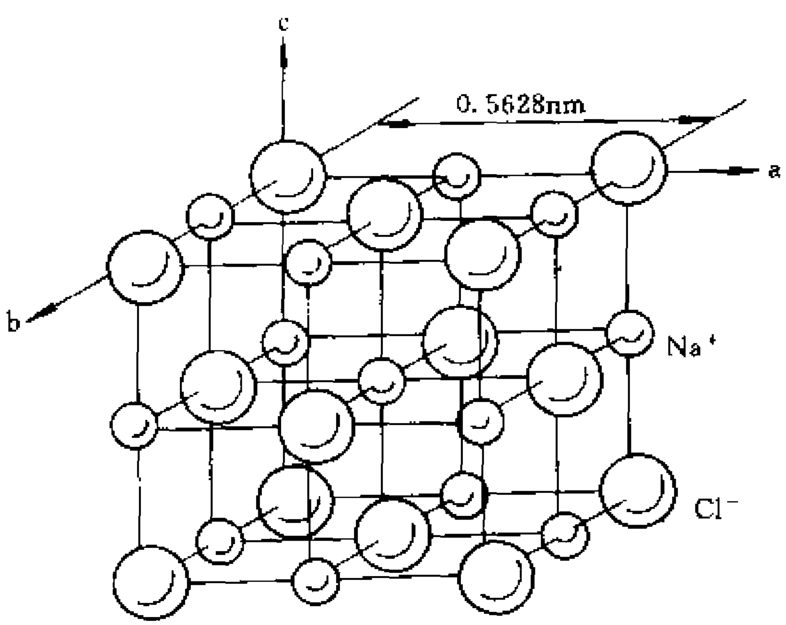


图 8.1　NaCl 晶体结构的周期性

为了便于认识晶体结构的周期性，将基元抽象为几何点，不考虑基元的差别，集中研究这些几何点排布的规律，就可以深入认识晶体结构的周期性，这是几何学的研究方法。这些几何点在空间按一定规律排列（周期重复），就构成了点阵。晶体不同，所对应的点阵形式不一定相同，即点阵的重复周期的大小及方向不一定相同，但它们都有一个共同的性质，连接其中任何两点所决定的矢量，进行平移都能够复原。点阵是反映晶体结构周期性的几何形式。由点阵的共同性质可知，点阵是无限的。

因为负离子的半径显著大于正离子，在许多情况下都是负离子形成晶体结构骨架，正离子填入骨架空隙，所以在某些晶体结构中，一般将负离子组成的基元，抽象为点阵点（简称阵点）。

1. 直线点阵

阵点排列为一直线的点阵，称为直线点阵。以伸展的聚乙烯分子 $\mathrm{-\!\!(CH_2-CH_2)\!\!-_n}$ 为例，见图 8.2。从图中看出，聚乙烯分子是 $-CH_2-$ 排列而成，但当从碳原子 1 向 2 移动或进一步移动时，却不复原，因此这个方向的 $-CH_2-$ 不是基元。可以看出碳原子 1 和 3 之间的距离 a 是重复周期，若将 $-CH_2-$ 从碳原子 1 出发，沿 $\vec{a}$ 的方向移动 na 距离（n 为整数），必然终止到等价的 $-CH_2-$ 位置上，因此可选以相距为 a 的 $-CH_2-$ 为聚乙烯分子的基元，$\vec{a}$ 的方向为取向。以黑点表示抽象出来的阵点（见图 8.2）。

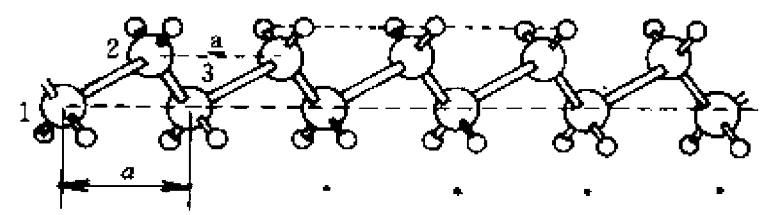
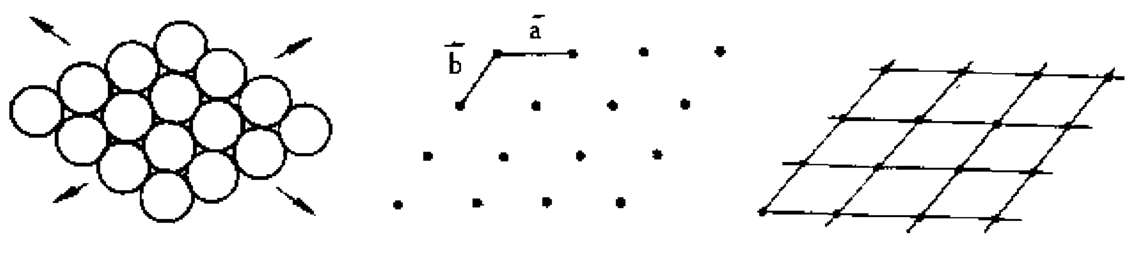


图 8.2　聚乙烯分子及直线点阵

2. 平面点阵

以沿平面无限伸展的等径圆球密堆积层为例，见图 8.3（a）。每个等径圆球是一个基元，将基元抽象为阵点，这些点分布在同一平

面上，称为平面点阵，见图 8.3 (b)。在平面点阵中可找到两个独立而互不平行的基本向量，如在 (b) 中任取三个不共线的点，将其中任一点与其他两点连接得到两个向量 $\vec{a}$ 与 $\vec{b}$。若沿 $\vec{a}$ 和 $\vec{b}$ 的方向将点阵用直线连接起来，则得到平面格子，见图 8.3 (c)。在平面格子中，平面点阵划分成无数并置的平行四边形，或者说平面点阵可看成由这样的平行四边形平移而成。这个平行四边形可作为平面点阵的“单位”，这个“单位”就是周期重复的基本内容。



(a)　　(b)　　(c)

图 8.3　平面点阵及平面格子

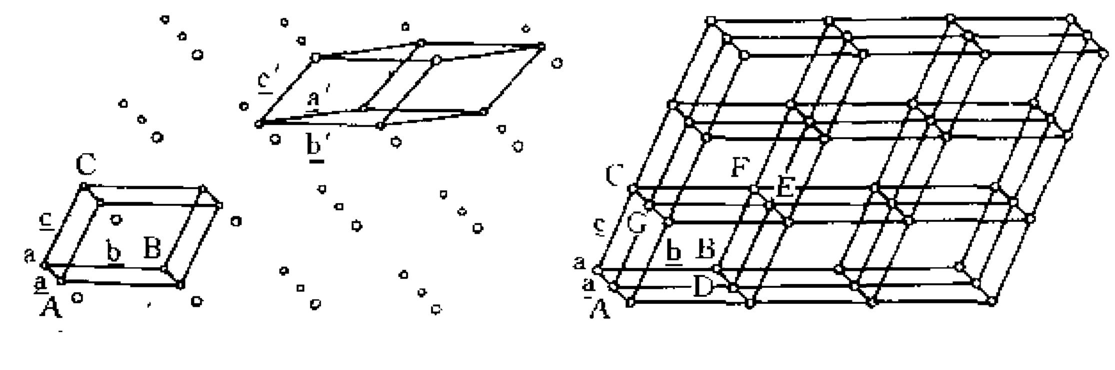
(a) 等径圆球密置层；(b) 平面点阵；(c) 平面格子

3. 空间点阵

由晶体结构得到的点阵，应该是空间点阵，一定能找出三个互相不平行的单位矢量 $\vec{a}$、$\vec{b}$、$\vec{c}$，按 $\vec{a}$、$\vec{b}$、$\vec{c}$ 矢量将点阵互相连接起来，可将空间点阵划分为空间格子，见图 8.4 (b)。它由无数完全相同的平行六面体并置而成。或者说由平行六面体在空间平移而形成空间点阵。这样的平行六面体称为空间点阵“单位”。由图可见，每个角顶处的阵点为八个同样的平行六面体共用，该点对每个平行六面体的平均贡献为 $\frac{1}{8}$ 点，因此只有 8 个角顶有阵点的平行六面体包含 $8\times\frac{1}{8}=1$ 个阵点；若在棱边中点，它为四个同样的平行六面体共有，平均对每个平行六面体的贡献为 $\frac{1}{4}$ 个；在平行六面体面上的阵点，为两个同样的平行六面体共用，对有关平行六面体的贡献为 $\frac{1}{2}$；在平行六面体内部的阵点贡献为 1。由此可以计算每个平行六面体分摊

到多少个阵点。阵点数目为 1 的平行六面体叫作素单位，多于 1 的平行六面体称为复单位。

由于单位矢量 $\vec{a}$、$\vec{b}$、$\vec{c}$ 的取法有多种，因而所构成的平行六面体也可有许多种。见图 8.4 (a)。



(a)空间点阵　　(b)空间格子

图 8.4　空间点阵和空间格子

二、十四种空间点阵型式

1. 布拉维 (Brarisa) 法则

空间点阵是以单位向量 $\vec{a}$、$\vec{b}$、$\vec{c}$ 为棱边的平行六面体为单位，由于选择单位矢量不同，划分的方式不同，可以构成许多种平行六面体。为了从多种平行六面体中，挑选出一个能代表点阵特征的平行六面体，布拉维提出了布拉维法则：

(i) 所选的平行六面体对称性和点阵对称性一致；

(ii) 在平行六面体各棱之间直角数目尽量多；

(iii) 在遵守以上两条后，平行六面体体积尽量小。

2. 十四种空间点阵型式

在布拉维法则限制下，所划分的平行六面体具有一定的规则形状，可用平行六面体的边长 a、b、c 及夹角 α、β 和 γ 来表示。a、b、c 及 α、β 和 γ 被称为点阵参数。

根据平行六面体边长及夹角的不同，可将平行六面体分为七类，分别称为三斜、单斜、正方、三方、四方、六方和立方。

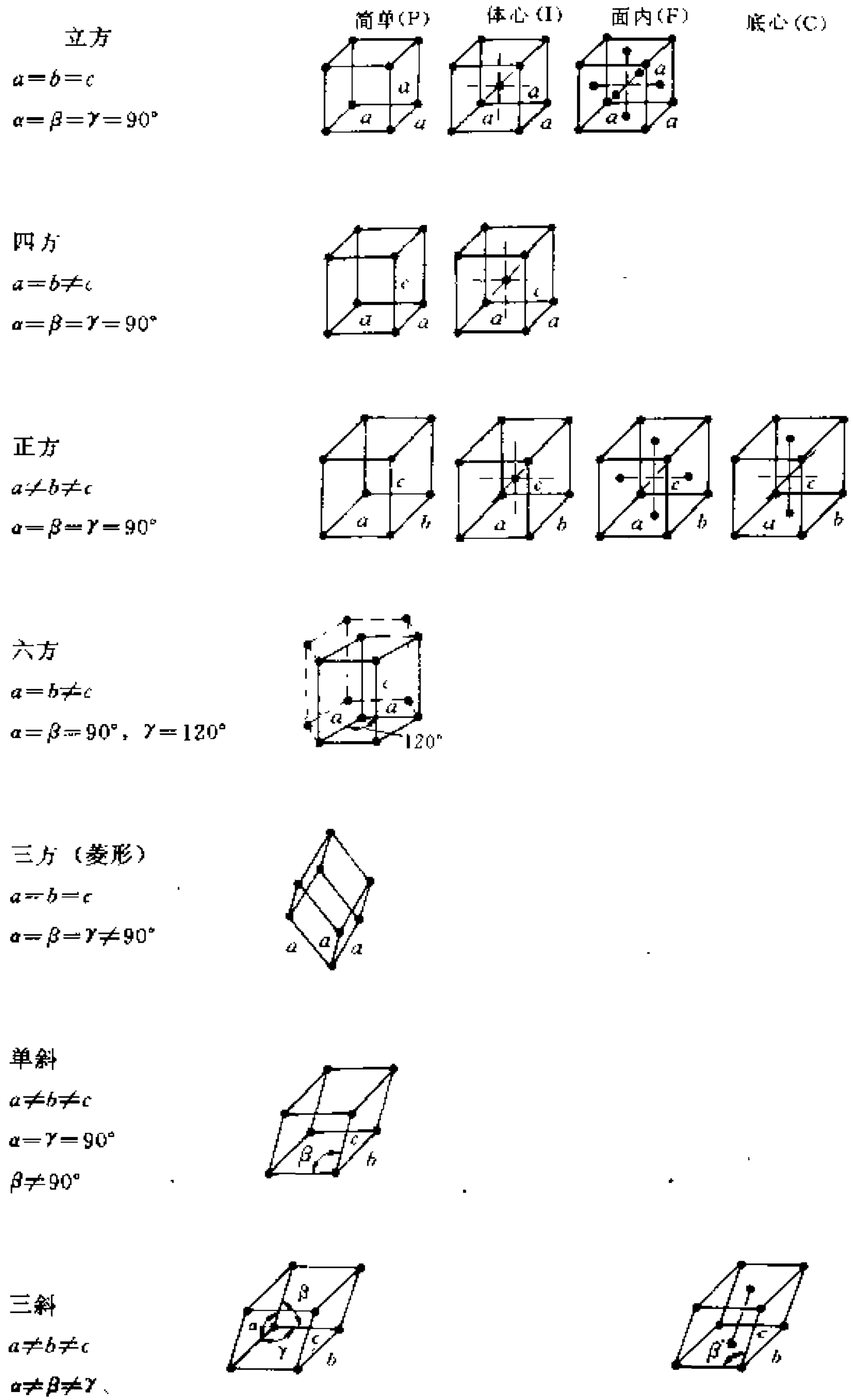


图 8.5　十四种布拉维点阵型式

在点阵单位中只含有一个阵点的，即素单位，称为简单点阵型式，用符号 P 表示，称为简单（P）。在七种类型中各有一个素单位，所以各都有一种简单点阵型式。点阵单位也可以选取复单位，有的在平行六面体的体心位置有阵点，用符号 I 表示，称为体心（I）；有的在六个面心处有阵点，用符号 F 表示，称为面心（F）；有的在上下底面心处有阵点，用符号 C 表示，称为底心（C）。三斜、三方和六方只有素单位无复单位，所以它们各只有一种简单点阵型式。习惯上还分别用符号 R 和 H 表示三方和六方。

可以证明，空间点阵只有图 8.5 所示十四种型式，这是布拉维在 1948 年证明的，故称为布拉维十四种空间点阵型式。

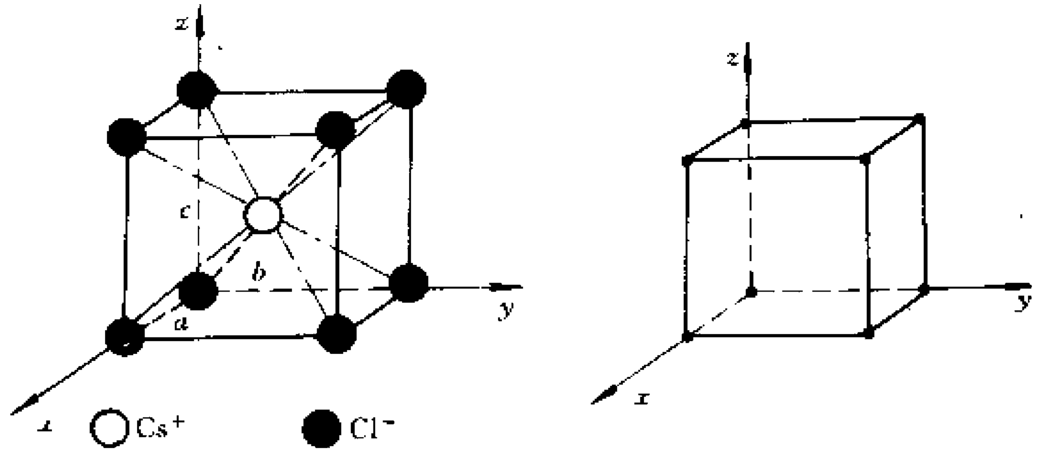
三、空间点阵与晶体

空间点阵是由晶体抽象出来，反映晶体结构周期性的几何模型，由阵点在空间排列的周期性反映出晶体结构的周期性。阵点对晶体中基元的抽象，一个阵点代表一个基元。基元可以是晶体中的原子、离子、分子，也可以是由它们排列成一定结构的集团，由无数个阵点组成空间点阵，点阵是无限的，即连接点阵中的任意两个阵点的矢量平移，当矢量的一端落在阵点上，另一端也必然落在阵点上。

点阵的单位是平行六面体，它在空间的无限平移，可得到空间点阵，它将空间点阵划分为空间格子。平行六面体的形状和大小由点阵参数 a、b、c 及 α、β 和 γ 决定。

将平行六面体对应的实际晶体截取部分称为晶胞，晶胞是晶体的基本重复单位。晶胞并置而成实际晶体，它将晶体划分为晶格，它的大小，形状取决于点阵单位——平行六面体。表示晶胞构型的参数边长 a、b、c 及夹角 α、β 和 γ 称为晶胞参数。显然晶胞参数应该等于点阵参数。晶胞由组成晶体的原子、离子或分子排列而成。实际晶体是有限的。

图 8.6 示出 CsCl 的空间点阵单位与晶胞，点阵单位由阵点排列而成，晶胞由 Cs^+ 和 Cl^- 离子排列而成。



（a）　　　　（b）

图 8.6　CsCl 晶胞与空间点阵单位

(a)　CsCl 晶胞；(b) CsCl 空间点阵单位

从不同方向可将空间点阵划分若干组平行的平面点阵，这些平面在晶体的外形表现为晶面，两平面点阵的交线是直线点阵，在晶体外形上表现为晶棱。表 8.1 列出晶体与点阵之间的对应关系。

表 8.1　晶体与点阵的对应关系

空间点阵（无限）	空间格子	阵点	点阵单位	平面点阵	直线点阵	点阵参数	抽象的
晶体（有限）	晶格	基元	晶胞	晶面	晶棱	晶胞参数	具体的

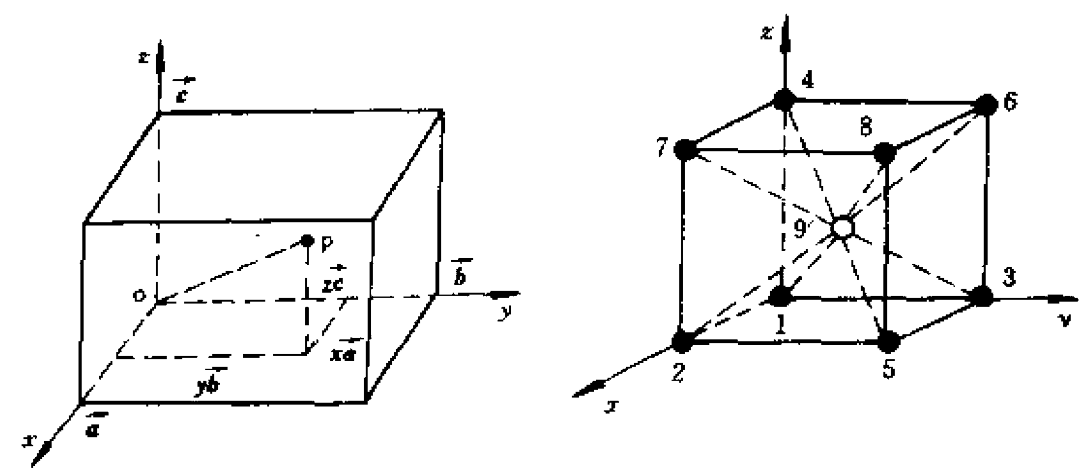
实际晶体不是理想晶体，实际晶体含有缺陷、位错和杂质。微粒的排列不是完全规则的，由于热运动的存在，微粒间的距离时时在变化，而且实际晶体是有限的。但是对晶体结构的周期性（晶体的主要特征）的影响是可以忽略的。例如铜的晶胞为边长 361pm 的立方体，在 1mm 长度上可以排列 2.8×10^6 个晶胞，这就是说实际晶体所含晶胞数目相当大，所以用点阵来描述晶体，能反映出晶体结构周期性的特征。

四、晶胞中的微粒、晶棱和晶面指标

晶胞是组成晶体的基本重复单位，晶胞的组成、结构和对称性等方面均与晶体一致。对晶胞除用晶胞参数描写其大小和形状外，还要了解晶胞中所包含的微粒的分布情况，即要了解微粒的分数坐标、晶棱指标及晶面指标。

1. 微粒的分数坐标

晶胞中的微粒的相对位置，可以用它所处的坐标来表示，为此首先选晶胞的一个顶点为原点，以晶胞的三个棱边 a、b、c（结晶轴）所决定的直线为坐标轴（不一定是直角坐标系），以晶胞参数 a、b 和 c 为量度单位。当晶体中某微粒 P 的坐标为（xa、yb、zc）时，由于 P 点在晶体内，必有 $x\leqslant1$、$y\leqslant1$、$z\leqslant1$，将（x、y、z）称为微粒 P 的分数坐标，见图 8.7（a）。晶胞中有几个微粒就应该有几组分数坐标。例如，对于 CsCl 晶胞、见图 8.7（b），若选择 1（Cl^-）为原点，任取离子 2、5、9，从图上可以看出它们的坐标依次为（$1a$，0，0）、（$1a$，$1b$，0），（$\frac{1}{2}a$，$\frac{1}{2}b$，$\frac{1}{2}c$），所有这些离子的分数坐标分别为（1，0，0）、(1，1，0)、（$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$）。



(a)　　　　(b)

图 8.7　晶胞中微粒的分数坐标

(a) 微粒的分数坐标　(b) CsCl 晶胞中离子的分数坐标

CsCl 晶胞实际具有的离子数为 2，虽然位于角顶的 Cl^- 离子有 8 个，而晶胞中只有 $8\times\frac{1}{8}$ 个 Cl^- 离子，还有一个 Cs^+ 离子位于晶胞中心。这样便有两组分数坐标 Cl^-（0，0，0）；Cs^+（$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$）。

显然分数坐标同原点的选择有关，若选 Cs^+ 离子为原点，则分数坐标为 Cs^+ (0, 0, 0) 和 Cl^- $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$。应该强调，不论原点怎样选择，用分数坐标表示晶体中原子的相对位置不变。

2. 晶棱指标 (uvw)

晶棱的标记：选与它的取向平行的矢量 $r = ua + vb + wc$，其中 u、v、w 是互质的整数，将其用方括号括起 [uvw] 以此记号作为晶棱的指标。

3. 晶面指标 (hkl)

在晶体或晶胞中不同方向的晶面，原子密度、原子的排列不同，因而具有不同的物理化学性质。这一点在固体催化剂的研究中尤为突出。因此应对不同方向的晶面，用晶面符号或指标区别开来。

在结构化学中，感兴趣的不是某一晶面的位置，而是晶面在晶体中的取向，所以其取向用晶面在三个晶轴上的截距比值来描述。关于原点、坐标轴和单位的选取，如前所述（见图 8.8），设有晶面与三个坐标轴交于 A、B、C 三点，设截距分别为 $u=pa$，$v=qb$，$w=rc$，其中 p、q、r 分别为截距系数。当面与坐标轴平行时，在该轴上的截距为∞，不便应用，因而改用截距的倒数之连比表示，则为

$$\frac{a}{pa} : \frac{b}{qb} : \frac{c}{rc} = \frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} = h : k : l$$

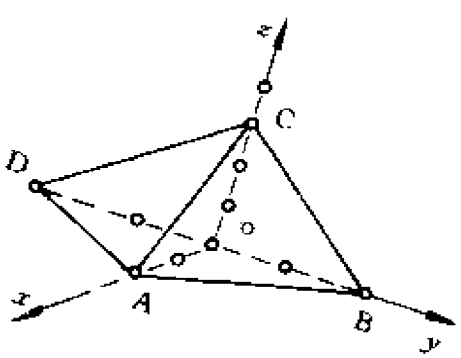


图 8.8　晶面指标表示法

式中 $h : k : l$，即晶面在三个坐标轴上截距的倒数之比，作为晶面指标写成 (hkl)，其中 h、k、l 是互质的整数比，它是国际上通用的米勒（Miller）符号，也叫密勒指数。这种符号代表某一晶面的取向。例如，图 8.8 中 ABC 晶面的截距分别为 $2a$，$2b$，$3c$，其截距系数倒数之连比为：

$$\frac{1}{2} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} = 3 : 3 : 2$$

则 ABC 晶面指数为 3 : 3 : 2，写成 (3 3 2)。图中的另一晶面 ADC 的符号可记作 $(3\,\bar{3}\,2)$，因其截距分别为 $2a$，$-2b$，$3c$，其倒数连比为：

$$\frac{1}{2} : \frac{1}{-2} : \frac{1}{3} = 3 : \bar{3} : 2$$

(hkl) 中的三个数如有公约数，晶体学中通常要求约去这个公约数，如 (2 2 2) → (1 1 1)，(4 2 2) → (2 1 1)。但在研究晶体对 X 射线的衍射效应时，米勒指数乘上整数会改变平面距离。因此 (4 2 0) 平面包括 (2 1 0) 平面。在结晶学的表示法中 ($h\ k\ l$) 指晶面，不加括弧只写 hkl 表示一组平行平面。负的指标写在数字上如 $(\bar{1}\,1\,0)$。

图 8.9 示出立方晶系的一些重要晶面指标。

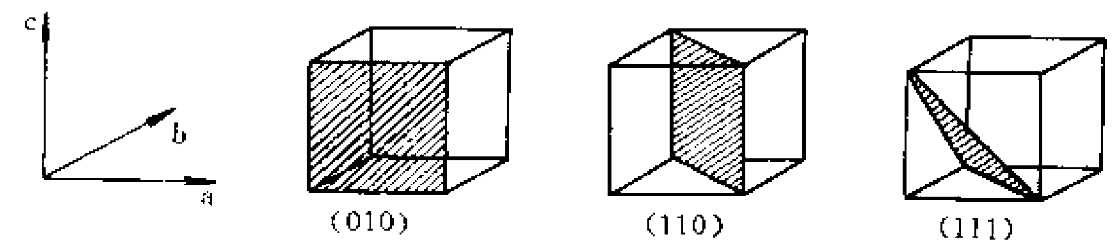


图 8.9　立方晶系中的一些重要晶面

五、晶体的宏观对称性

晶体一般都具有规则的外形，常以多面体形式出现。例如食盐晶体是立方体，石英 (SiO_2) 晶体是六角柱体，方解石 ($CaCO_3$) 晶体是棱面体。一般多面体都具有一定对称性。

晶体的宏观对称性，就是晶体外形的对称性。它是由晶体微粒规则排列引起的，与晶体结构的周期性相适应。而无定形体则不具有对称性。对晶体宏观对称性的研究有助于了解晶体的内部结构。

1. 晶体的宏观对称元素与对称操作

晶体的对称性，就是保持晶体任何两点距离不变的情况下，进

行某种操作，使晶体中各点的位置经过操作之后，得到的构型与原先的构型在物理上不可区分（等价构型或复原），这种操作叫做对称操作。在讨论晶体宏观对称性时，需要讨论以下几种对称操作。

(i) 旋转操作，绕某个轴旋转 $360°/n$ 角度。

(ii) 反映操作，相对于某个平面反映。

(iii) 反演操作，通过某点的反演。

(iv) 旋转反演操作，先绕某轴旋转 $360°/n$ 角度，然后进行反演操作。

上述各操作都是针对一定的几何元素进行的。旋转操作绕某一轴（直线）进行；反映操作对于某对称面（平面）进行；反演操作相对于对称中心（点）进行；旋转反演操作相对于反轴进行。这些对称操作所依赖的几何元素（点、线、面）被称为对称元素。

对称元素与对称操作是紧密地相互联系着而又有区别的两个概念。对称操作只有与一定的对称元素相关联才能进行，它是一个变换过程。对称元素只有通过相应的对称操作才能表现出来，它是几何元素。也就是说对称元素的存在决定于一个（或几个）对称操作的存在。

(1) 对称轴和旋转操作

如图 8.10 (a) 所示，立方晶体绕穿过相对面中心的直线，旋转 90°后的构型可与旋转前的构型成等价构型或复原，象这样晶体绕某轴旋转角度 α，

$$\alpha=\frac{360°}{n} \quad n=\frac{360°}{\alpha}$$

(n=1、2、3…) 能使其构型成为等价构型或复原，则称此晶体具有 n 次对称轴，用符号$\underline{n}$ 表示轴的次数。显然 n 必须是整数。使晶体成等价构型所需要的最小旋转角度称为基转角。旋转操作用符号 $L(\alpha)$ 标记。连续两次旋转且旋转角度均为 α 时则可写成 $L(\alpha)L(\alpha)$。

从图 8.10 (a) 看出立方晶体具有 4 次轴$\underline{n}=4$，旋转操作为 $L(90°)$。还可看出立方晶体绕对角线轴旋转 $\alpha=\frac{360°}{3}=120°$，$\underline{n}=3$；绕相对棱中点连线轴旋转$\frac{360°}{2}=180°$，$\underline{n}=2$；也可得到等价构型。这说明立方晶体除有 4 次轴外，还有 3 次轴和 2 次轴。当晶体不止一个对称轴时，其中次数最高的被称为主轴，其余称为副轴。通常主轴取直角坐标系的 z 轴。

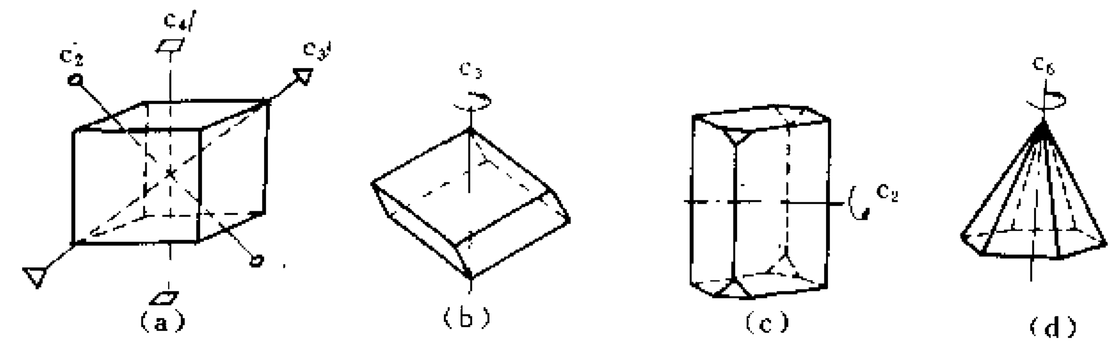


图 8.10 晶体对称轴示意图

晶体的外型对称性共有$\underline{n}$=1，2，3，4，6 五种对称轴，见图 8.10 (a)，(b)，(c)，(d)。不能有$\underline{n}$=5 与$\underline{n}$>6 的对称轴。

证明如下：

从空间点阵中截取一平面点阵，见图 8.11，使其位于纸面上，从平面点阵中取出一个周期为 a 的直线点阵，设空间点阵的$\underline{n}$ 次轴，通过直线点阵中的 A 且垂直纸面（垂直平面点阵），以周期 a 为半径，绕$\underline{n}$ 次轴顺时针或逆时针各旋转角度 $\alpha=\frac{360°}{n}$，则分别得到 B 点与 C 点，它们应该是阵点，否则与$\underline{n}$ 次对称轴相矛盾，则有：

$$\vec{BC}=\vec{AC}-\vec{AB}$$

显然，由沿长$\vec{BC}$得到的直线点阵同沿长 $\vec{a}$得到直线点阵平行。在同一平面点阵中，平行直线点阵的基矢量应该相等。因此 BC 应等于 a 的整数倍，即

$$|\vec{BC}|=m|\vec{a}|=ma$$

式中 m 为整数。由图可知，

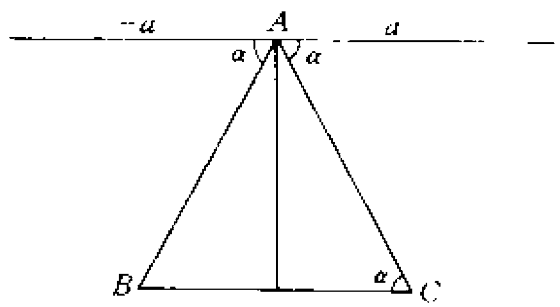
$$\frac{1}{2}|\vec{BC}|=|\vec{AC}|\cos\alpha$$

$$BC=2a\cos\alpha$$

$$ma = 2a\cos\alpha$$

$$\cos\alpha = \frac{m}{2} \leqslant 1$$

在 $m=0$，±1，±2…的情况下，满足上式的 α 只有表中所列的五个数值，并求得相应的$\underline{n}=1$，2，3，4，6 五种轴次。



这是因为晶体宏观对称性受到点阵规律的制约，所以晶体中宏观对称元素不是任意的，如对称轴$\underline{n}$ 只能取 1，2，3，4，6 五种数值。

图 8.11　晶体结构中对称轴次的推引

表 8.2　晶体对称轴的轴次及旋转角

m	$\cos\alpha$	α	$n=\frac{360^\circ}{\alpha}$
−2	−1	180°	2
−1	$-\frac{1}{2}$	120°	3
0	0	90°	4
1	$\frac{1}{2}$	60°	6
2	1	360°	1

（2）对称面与反映操作

图 8.12（a）示出了正八面体的两个对称面，这一对称元素的特点相当于一个镜面，把晶体等分为两部分，彼此互为物与像之间的关系。同对称面相对应的操作是反映，通过反映可以得到等价构型或复原。对称面用 m 标记，反映用 M 表示。对称面与其对称轴之间关系有三种，如图 8.12（b）所示，垂直主轴用 m_h 表示，包含主轴用 m_v 表示，包含主轴且等分两个副轴用 m_d 表示。

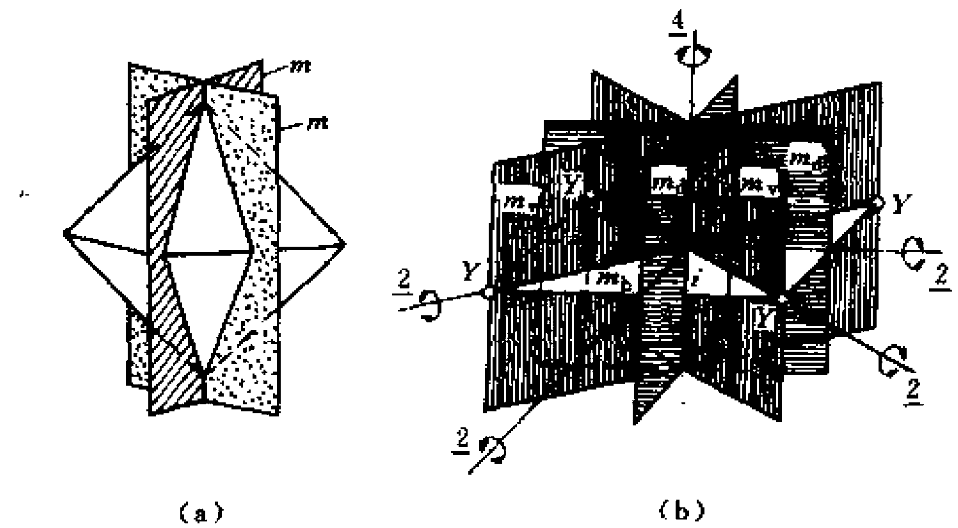


图 8.12　晶体的对称面示意图

（a）正八面体的部分对称面　（b）对称面 m_h、m_v 和 m_d

（3）对称中心和反演操作

如图 8.13 所示晶体存在一点 i，从晶面上任一点与 i 点连线，延长到相等距离，必然是性质完全相同的对应点，并且对晶面上所有的点都成立，则称 i 点为对称中心，并用符号 i 标记。同对称中心相对应的对称操作，称为反演操作，它能使晶体中各相互对应的点彼此交换位置。反演操作用符号 I 标记。

（4）反轴和旋转反演操作

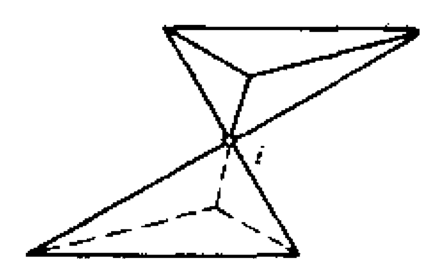


图 8.13　对称中心示意图

如果晶体绕某轴旋转 α 角后，接着对该轴上的一个定点进行反演操作，得到等价构型，则称它具有 n 次反轴，用 $\bar{n}$ 标记。显然这是一个旋转与反演的复合操作，即旋转与反演两个操作紧密联系而不分割。反轴和旋转轴一样，也有 $\bar{1}$、$\bar{2}$、$\bar{3}$、$\bar{4}$、$\bar{6}$五种反轴，无 $\bar{5}$次反轴。但只有 $\bar{4}$反轴是独立存在的对称元素，其余反轴均可用其他对称元素或它们的组合代替，实际上 $\bar{1}=i$，$\bar{2}=m_h$，$\bar{3}=\underline{3}+i$，$\bar{6}=\underline{3}+m_h$。图

8.14 是具有 $\bar{4}$ 反轴的晶体模型，先旋转 90°然后再进行反演操作，得到等价构型。$\bar{4}$ 反轴无法用其他对称元素组合来代替，而 $\bar{4}$ 反轴只有在无对称中心 i 的晶体中才有可能存在。

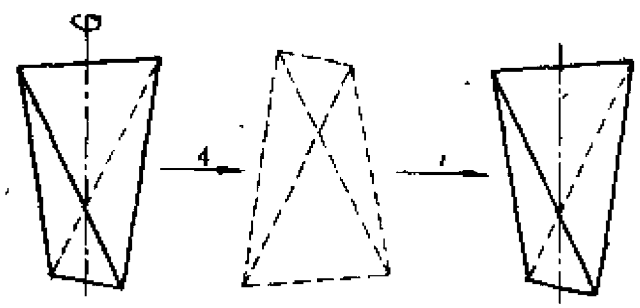


图 8.14　$\bar{4}$ 的对称操作示意图

图 8.15 是对 $\bar{2}=m_h$ 的证明：将点 1 旋转 180°到达点 2，再以该轴上的 i 点进行反演操作达到点 3，则得到点 1 的等价图形。也可以看出点 1 与点 3 之间具有对称面 m_h，故

$$\bar{2}=m_h$$

这说明点 1 与点 3 之间所具有 $\bar{2}$ 反轴，不是独立存在的对称元素。其他非独立存在的反轴也可用类似方法证明。

2. 晶体的 32 种宏观对称类型

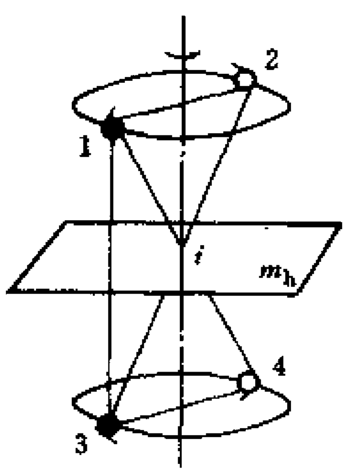


图 8.15　$\bar{2}=m_h$ 的证明

根据上述的讨论，晶体的宏观对称元素只有 8 种：对称轴 1、2、3、4、6，对称面 m，对称中心 i 和四次反轴 $\bar{4}$。实际晶体具有的宏观对称元素可能是其中的一种或几种的组合，但组合时要遵守两个条件：两种对称元素组合必然产生第三种对称元素，此对称元素只能是 8 种对称元素中的一种；由于晶体外形是有限的，各对称元素组合至少必须通过一个公共点，否则将会产生无穷多个对称元素，这与晶体外形是有限图形矛盾。例如当两个对称面相互平行时，通过反映操作就会出现无穷多个对称面，这种晶体不存在。

由于晶体所具有的对称元素至少相交于一点，故在进行对称操作时，晶体中至少这一点不动，因此称晶体的宏观对称操作（旋转、反映、反演、旋转反演）为点操作。

8 种宏观对称元素合理组合的方式，只有 32 种，即所谓 32 种对称类型。

尽管晶体的外形是多种多样的，就其对称类型来看，必包含在 32 种对称类型之中。

3. 七个晶系

晶体的宏观对称类型只有 32 种，从它们所含对称元素的特点中归纳出七类特征对称元素，每类反映出一部分晶体对称性的特征，根据特征对称元素将晶体分为七个晶系。例如凡含有四个 3 的晶体归为一类，称为立方晶系，这四个 3 就是立方晶系的特征对称元素。如果不含有四个 3 而含有一个 6 或一个 6 次反轴 $\bar{6}$，就是六方晶系的特征对称元素。这样将晶体分为如下七个晶系：

立方晶系　含四个 3 次轴（3）的晶体；

六方晶系　含有一个 6 次轴（6）或一个 6 次反轴（$\bar{6}$）的晶体；

四方晶系　含有一个 4 次轴（4）或一个 4 次反轴（$\bar{4}$）的晶体；

三方晶体　含有一个 3 次轴（3）或一个 3 次反轴（$\bar{3}$）的晶体；

正交晶系　含有三个相互垂直的 2 次轴（$\bar{2}$）（不含其他高次轴）或两个相互垂直对称面的晶体；

单斜晶系　只含有一个 2 次轴（2）（不含其他高次轴）或一个对称面的晶体；

三斜晶系　无。

高次轴就是二次轴以上的对称轴，晶体含有高次轴的多少，反映其对称性的高低，也就是反映出晶体排列规则性的强弱。

七个晶系还可以按所含高次轴的多少再分成三个晶族：立方晶

系含有 4 个高次轴，所以它的对称性最高，称为高级晶族；六方、四方、三方晶系，只含有一个高次轴，称为中级晶族；正交、单斜、三斜无高次轴，称为低级晶族。

根据特征对称元素，可从晶体外形决定它所属的晶系。一般遵循的步骤是按表 8.4 从上到下的顺序：先找有无 4 个3，如有，则属于立方晶系；如没有，再找有无6 或 $\bar{6}$，如有，则属于六方晶系；若没有，再找有无4 或 $\bar{4}$，若有，则是四方晶系；以此类推，最后找到三斜晶系。

晶胞是组成晶体的最小单位，晶胞前后左右并置起来组成晶体，所以晶体外形对称性一定是晶胞对称性的反映。据此可以推断各晶系与其对应晶胞具有同样的特征对称元素。例如立方晶系的晶胞应该是立方体，晶胞三个边长相等并且互相垂直（$a=b=c$，$\alpha=\beta=\gamma=90°$）。沿立方晶胞四个体对角线方向各有一个三次轴，即有 4 个 3，它是立方晶胞的特征对称元素。同样它也是立方晶系的特征对称元素。

表 8.3　七个晶系

晶族	晶系	特征对称元素	晶胞参数	例子
高级	立方	4 3	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	氯化钠
中级	六方	6 或 $\bar{6}$	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90°$，$\gamma=120°$	石墨
	四方	4 或 $\bar{4}$	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	白锡
	三方	3 或 $\bar{3}$	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90°$	方解石
低级	正交	3 2 或 2m （都相互垂直）	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	正交硫
	单斜	2 或 m	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90°$，$\beta\neq 90°$	单斜硫
	三斜	无	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma$	重铬酸钾

通过以上分析可以看出，只要从晶体外形找出其特征对称元素，就可以划分属于何类晶系，就可知其晶胞参数，对称性高低。现将这种对应关系列表于 8.3 中。

* 六、晶体学点群

每一种晶体都具有一定的对称元素与相关的对称操作。尽管晶体外形千差万别，但其对称类型只有 32 种。

可以证明每种对称类型，所有对称元素相关的全部对称操作的集合满足数学中群的定义，对称操作是群元素，这种群叫作晶体学点群。因为晶体所有对称元素至少相交于一点，进行对称操作时，晶体中至少这一点不动，所以称为点群；又因为是由晶体对称性所涉及的对称操作构成的群，所以叫晶体学点群。以区别由分子对称性所涉及的对称操作构成的分子点群。

显然每种晶体都属于某一晶体学点群（以下简称点群）。每种点群都有一定的几何特征，根据此特征进行命名，一般采用熊夫里（Schonflies）记号，也有采用国际记号的，有时将两种记号同时标出，以便相互补充。表 8.4 列出 32 种晶体学点群及有关记号。

（1）群的数学定义

一个集合含有 A、B、C、D…元素，在这些元素之间定义一种运算（通常称为“乘法”）。如果满足下面四个条件，则称此集合为群。

(i) 封闭性，集合中任意两元素 A 与 B 的乘积 $AB=C$，$A^2=D$，C 和 D 也是集合中的元素。

(ii) 结合律，集合中任意三元素 A、B、C 相乘，满足乘法结合律，即

$$(AB)\,C=A\,(BC)$$

但乘法的交换率不一定成立，也就是说 AB 不一定等于 BA。

表 8.4　32 个晶体学点群及其记号

晶系	对称元素	点群记号		晶体实例
		熊夫里记号	国际记号	
三斜	1	C_1	1	
	i	C_i	$\bar{1}$	钾长石

续表

晶系	对称元素	点群记号		晶体实例
		熊夫里记号	国际记号	
单斜	$\underline{2}$	C_2	2	
	m	C_s	m	斜晶石
	$\underline{2}$, m, i	C_{2h}	$\frac{2}{m}$	石膏
正交	$\underline{2}$, $2m$	C_{2v}	$m\ m\ 2$	异极矿
	3, $\underline{2}$	D_2	$2\ 2\ 2$	泻利盐
	$3\ \underline{2}$, $3m$, i	D_{2h}	$\frac{2}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}$	白铁矿
三方	$\underline{3}$	C_3	3	细硫砷铅矿
	$\bar{3}$	C_{3i}	$\bar{3}$	白云石
	$\underline{3}$, $3m$	C_{3v}	$3\ m$	电石
	$\underline{3}$, $3\ \underline{2}$	D_3	$3\ 2$	α—石英
	$\underline{3}$, $3\ \underline{2}$, $3m$, i	D_{3d}	$\bar{3}\frac{2}{m}$	方解石
四方	$\underline{4}$	C_4	4	采钼铅矿
	$\bar{4}$	S_4	$\bar{4}$	砷硼钙石
	$\underline{4}$, m, i	C_{4h}	$\frac{4}{m}$	白钨矿
	$\underline{4}$, $4m$	C_{4v}	$4\ m\ m$	羟铜铅矿
	$\underline{4}$, $4\ \underline{2}$	D_4	$4\ 2\ 2$	镍矾
	$\bar{4}$, $2\ \underline{2}$, $2m$	D_{2d}	$\bar{4}\ 2\ m$	黄铜矿
	$\bar{4}$, $4\ \underline{2}$, $5m$, i	D_{4h}	$\frac{4}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}$	金红石
六方	$\underline{6}$	C_6	6	霞石
	$\bar{6}$	C_{3h}	$\bar{6}$	
	$\underline{6}$, m, i	C_{6h}	$\frac{6}{m}$	磷灰石
	$\underline{6}$, $6m$	C_{6v}	$6\ m\ m$	红锌矿
	$\bar{6}$, $6\ \underline{2}$	D_6	$6\ 2\ 2$	β—石英
	$\underline{6}$, $3\ \underline{2}$, $4m$	D_{3h}	$\bar{6}\ m\ 2$	蓝锥石
	$\underline{6}$, $6\ \underline{2}$, $7m$, i	D_{6h}	$\frac{6}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}$	石墨
立方	$4\ \underline{3}$, $3\ \underline{2}$	T	$2\ 3$	香花石
	$4\ \underline{3}$, $3\ \underline{2}$, $3m$, i	T_h	$\frac{2}{m}$, $\bar{3}$	黄铁矿
	$4\ \underline{3}$, $3\bar{4}$, $6m$	T_d	$\bar{4}$, 3, m	闪锌矿
	$4\ \underline{3}$, $3\ \underline{4}$, $6\ \underline{2}$	O	$4\ 3\ 2$	赤铜矿
	$4\ \underline{3}$, $3\ \underline{4}$, $9m$, $6\ \underline{2}$, i	O_h	$\frac{4}{m}\ \bar{3}\frac{2}{m}$	磁铁矿

注：对称元素符号前的数字代表对称元素的数目，未注数字表示为1。

(iii) 单位元素，在集合中必须含有满足如下关系的单位元素 E。

$$EA=AE=A$$

A 是集合中的任一元素，同单位元素相乘是可交换的。

(iv) 逆元素，集合中每一元素 R 都可在集合中找到另外一元素 Q，使

$$RQ=QR=E$$

则称 Q 是 R 的逆元素，并记 $Q=R^{-1}$，于是可以表示为：

$$RR^{-1}=R^{-1}R=E$$

以上四条是定义一个数字群必须具有的性质。

(2) 晶体学点群举例

如图 8.16 所示一正四面体晶体，从图中看出该晶体具有垂直底面等边三角形，穿过重心并通过顶点的三重轴 C_3，另外三个是通过三角形一个顶点，平分对边的对称面 m_v、m'_v 和 m''_v。同这四种对称元素相对应的全部对称操作有六种：

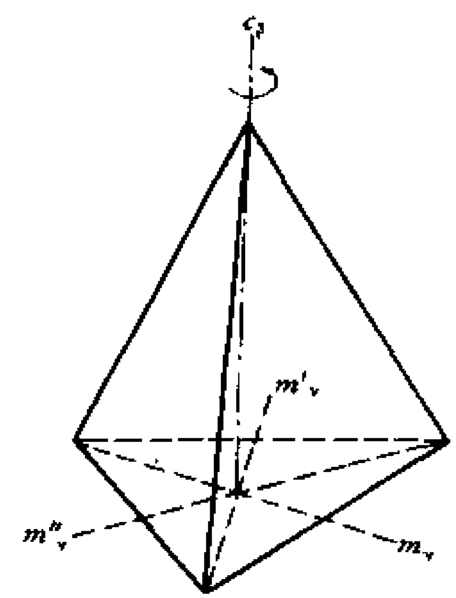


图 8.16 正四面体晶体

C_3（绕 C_3 轴旋转 $2\pi/3$ 角度）；

C_3^2（绕 C_3 轴旋转 $2\times2\pi/3$ 角度）；

m_v（用 m_v 反映）；

m'_v（用 m'_v 反映）；

m''_v（用 m''_v 反映）；

$C_3^3=m_v^2=m'^2_v=m''^2_v=E$（恒等操作）。

这些对称操作的集合满足定义群的四个条件。

(i) 恒等操作是单位元素 E。

(ii) $m''_vC_3m_v=(m'_vC_3)\ m_v=m'_vm_v=C_3$ 结合律成立。

(iii) 逆元素存在，$C_3^{-1}=C_3^2$，$m_v^{-1}=m_v$，$m'^{-1}_v=m'_v$，$m''^{-1}_v=m''_v$

(iv) 两个对称操作连续作用结果，等于第三个对称操作的作用。

如 $m_vC_3=m''_v$，$m'_vC_3=m_v$。

由此可以看出，图 8.16 晶体的对称元素的完全集合组成一个群，这个群的特征对称元素为 C_3 轴和 m_v，故叫做 C_{3v}点群。

同样，可以证明其他晶体全部对称操作集合也满足数学群的定义。

(3) 关于熊夫里记号与国际记号的解释

熊夫里记号解释如下。

(i) C_n 点群，属于这类点群的晶体唯一的对称元素是对称轴 C_n，C_n 点群是由绕 C_n 对称轴作旋转操作而组成的群。共有 C_1、C_2、C_3、C_4 和 C_6 五种。其中 C_1 点群只有绕 C_1 轴旋转 2π 操作，即恒等操作，实际上不具有任何对称性。

(ii) S_4 点群，晶体只含有一个反轴 S_4，由 S_4 的对称操作组成的群。

(iii) C_i 点群，晶体唯一的对称元素是对称中心 i，由 i 的反演操作组成的点群。

(iv) C_{nh}点群，点群 C_n 加上垂直 C_n 轴的对称面 m_h 的反映操作所构成的群。可以认为 $C_{nh}=C_nm_h$。共有 C_{1h}、C_{2h}、C_{3h}和 C_{6h}，其中 $C_{1h}=C_s$。C_s 的下标表示对称面，此类点群唯一的对称元素是对称面 m。

(v) C_{nv}点群，点群 C_n 加上 n 个通过 C_n 轴对称面 m_v 的反映操作组成的群。共有 C_{2v}、C_{3v}、C_{4v}和 C_{6v}四种，而 $C_{1v}=C_{1h}=C_s$。

(vi) D_n 点群，一个 C_n 轴和 n 个与主轴 C_n 相垂直的 C'_2 轴（与主轴垂直的二次轴，习惯上记作 C'_2），且晶体不存在任何对称面，所得的点群。这个群的标记 D_n 取自（Dihedral group）的字头，也称作二面群。共有 D_2、D_3、D_4 和 D_6 四种，因为 $D_1=C_2$。

(vii) D_{nh}点群，点群 D_n 加上 m_h 的反映操作而组成的群，共有 D_{2h}、D_{3h}、D_{4h}和 D_{6h}四种。

(viii) D_{nd}点群，点群 D_n 加上 n 个通过 C_n 轴，又平分相邻两个 C'_2 轴夹角的竖直对称面 m_d的反映操作，得到的群称为 D_{nd}点群。只有 D_{2d}和 D_{3d}两种。

(ⅸ) 四面体点群 T_d、T 和 T_h，具有正四面体对称性的晶体称为 T_d 点群；在 T_d 点群中除去 m 的反映操作所得到的群称为 T 点群；在 T 点群加上 m_d 反映操作所得到的群称为 T_d 点群。

(ⅹ) O_h 和 O 点群，具有正八面体对称性的晶体称为 O_h 点群。在 O_h 点群中除去对称中心 i 所得到的群称为 O 点群。

关于国际记号解释如下。在国际记号中按一定顺序排列数字（n）和字母（m），数字 n 表示 n 次旋转轴，$\bar{n}$表示 n 次反轴，对称面用 m 表示。如果在规定方向上同时出现旋转轴和对称面，则将轴的记号 n 写成分于，对称面 m 写成分母。例如$\frac{2}{m}$和$\frac{4}{m}$等。

在一般情况下，1和 $\bar{1}$（即对称中心）并不记入国际记号中，但从表 8.3 中看出，在三斜晶系的国际记号中则特别写明（因为无其他对称元素）。

* 七、晶体的微观对称性

晶体不仅外形上具有对称性即宏观对称性，晶体的内部点阵结构也具有对称性，被称为微观对称性。因为点阵结构是无限图形，所以能使这种无限图形得到等价构型或复原的对称操作与对称元素，除包括在晶体外形中已经出现过宏观对称操作与对称元素外，还包括无限图形中所特有的平移、平移与旋转、平移与反映构成的组合操作，与之相应的对称元素分别称为点阵、螺旋轴和滑移面。

尽管晶体微观结构多种多样，但将晶体所有的微观对称元素：旋转轴、对称面、对称中心、反轴、点阵、螺旋轴和滑移面进行组合，只能得到 230 种微观对称类型，也称为 230 种空间群。

八、X 射线衍射法

目前人们关于晶体的认识，即关于晶胞的形状和大小，晶胞中原于分布的认识，绝大多数都是通过 X 射线分析取得的。因为 X 射线的波长可同晶胞中原于间距离相比拟（数量级都是 100pm），在晶体中能够产生衍射，而衍射波的方向又可由布拉格方程确定。知道

了衍射方向就可决定晶胞的形状和大小，通过对 X 射线衍射花样强度的分析，可得到晶胞中原子的分布，所以研究晶体结构主要靠 X 射线衍射法。

1. 衍射原理

在真空管内，由炽热钨丝电极发射出来的电子流，被高压电场加速，撞击到铜、钼等金属制成的靶极上时，可得到多种波长连续变化的电磁波，称为白色 X 射线。当电压高到一定数值时，还可以得到强度很高的单色 X 射线。

X 射线是波长很短的电磁波，数量级为 100pm，穿透能力很强。当 X 射线照射晶体时与晶体中的原子（或离子、分子）所含有的电子发生作用，在 X 射线周期性变化的电磁场作用下电子随之而振动，这样振动着的电子，也就成为发射球面波的次生波源，由此而产生的 X 射线，其波长、频率、周期同入射 X 射线相同，只是方向发生了变化，这就是波的散射，晶体中每个原子都会有一定数目的电子，在 X 射线作用下，每个原子都成为 X 射线球面波的次生波源，当两个相邻的波源在某个方向上的波程差 Δ 等于波长 λ 的整数倍时，则它们所发生的波位相一致，互相最大程度地增强，而在其他方向位相不同，则互相减弱，结晶学中将这种波的最大增强称为衍射，相应的方向称为衍射方向，在衍射方向上前进的波称为衍射波。

2. 布拉格方程式

晶体中相邻原子的距离和 X 射线的波长，属于同一数量级，故晶体可以看作 X 射线衍射光栅。

现有一束波长为 λ 单色 X 射线，沿 θ 角方向照射到两晶面距离为 d 的一组晶面 (hkl) 上，由于 X 射线可穿透晶体几百万层晶面的深度，取晶体中相邻两层晶面例如 N 与 $N+1$ 层（见图 8. 17）。对于任选的许多 θ 值，波程差并不是波长的整数倍，位相不同的相互减弱，只有使波程差恰好是波长整数倍的角度 θ，且在衍射角等于入射角 θ 的方向上，位相相同，产生最大程度的增强。两相邻晶面产生最大增强的条件为：

$$2d_{hkl}\sin\theta_n = n\lambda \qquad (8\text{-}1)$$

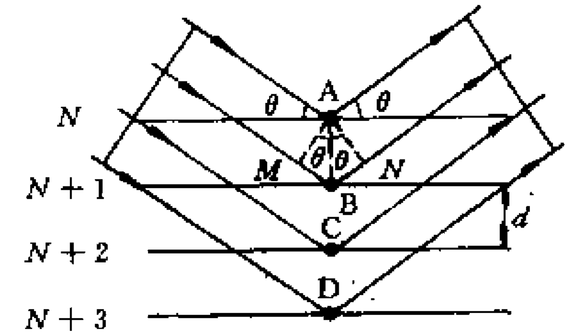


图 8. 17　(hkl) 各晶面的反射

为了纪念 X 射线结晶学先驱之一，布拉格（Bragg）父子，通常称此条件为布拉格条件。也称为布拉格方程。

式 (8-1) 是晶体对 X 射线衍射的基本公式，它把衍射方向 (θ)、一组平面 (hkl) 的间距 d_{hkl} 与 X 射线波长 λ 定量联系起来。只有满足布拉格条件才能发生衍射。

当入射 X 射线波长 λ 一定时，对一定的晶面组 (hkl) 来说（d_{hkl} 一定），在对应于 $n=1, 2, 3\cdots$ 的角 θ_1、θ_2、$\theta_3\cdots\theta_n$ 的方向上都有衍射线，依次称为一级、二级…衍射。

目前通用的是一级衍射情况，即

$$2d_{hkl}\sin\theta=\lambda \qquad (8\text{-}2)$$

例题 8. 1　某晶体两相邻平行晶面的间距为 404pm，使用 CuKαX 射线衍射仪（波长 154pm）时，问在什么角度发生衍射？若改用 MoKα X 射线衍射仪（λ=70. 8pm）时，衍射角为何值？

解：利用式 (8-1)，

对于一级衍射

$$\sin\theta=\frac{n\lambda}{2d_{hkl}}=\frac{154\times10^{-12}\text{m}}{2\times404\times10^{-12}\text{m}} \quad \theta=10°99'$$

对于二级衍射

$$\sin\theta=\frac{2\times154\times10^{-12}\text{m}}{2\times404\times10^{-12}\text{m}} \quad \theta=22°41'$$

同样当　λ=70. 8pm

一级衍射　$\theta=5°3'$

二级衍射　$\theta=10°9'$

可见入射光波长 λ 愈短，衍射角也愈小。

从图 8. 17 可以发现，布拉格衍射从方向上看很象反射，但本质上是不同的。两者的区别主要有两点：反射是表面作用，而 X 射线

则深入到晶体内部，晶体的深层原子（或离子、分子）也参与作用；反射可以选择任意入射角，而 X 射线的衍射则受到布拉格条件制约。

布拉格条件主要是用来计算两平行晶面间的距离 d，或者通过 d 再来计算晶胞参数。一般是在已知入射光波长 λ 的情况下，确定最大衍射强度的角度 θ，可以很方便求得 d。由于计算方法简单，广泛用于 X 射线结构分析。

例如，对于立方晶体有 $a=b=c$，已导出两平行晶面间距离 d 与晶面指标（hkl）的关系为

$$d_{hkl}=\frac{a}{(h^2+k^2+l^2)^{\frac{1}{2}}} \tag{8-3}$$

代入式（8-2），得

$$\sin^2\theta=\frac{\lambda^2}{4a^2}\ (h^2+k^2+l^2) \tag{8-4}$$

根据式（8-4），已知入射 X 射线的波长 λ，测得衍射角 θ，就可以计算出晶胞参数 a。

*3. 粉末法

用 X 射线测定晶体结构有多种方法，而粉末法是比较方便的一种方法。它的原理是用单色 X 射线照射晶体粉末产生衍射图，从而测定晶体结构。如果用照相底片记录衍射线的位置，则称为粉末照相法。应用布拉格方程很容易解释实验结果。此法首先由德拜（Debye）和谢勒（Scherrer）使用，故也称德拜-谢勒法。

粉末法的样品是晶体粉末，约 200 目左右，样品实际上是包含有各种取向的小晶体，当单色 X 射线照射到样品时，总会找到某些取向合适的小晶体，其晶面（hkl）与入射 X 射线的交角 θ 满足布拉格条件，产生衍射。

波长为 λ 的一束 X 射线，对某一晶面的入射角为 θ，则衍射方向与入射线的夹角为 2θ，见图 8.18（a），由于粉末样品包含数亿结构一样而又杂乱无章排列着细小晶体，拥有对 X 射线的一切可能的取向，因此对入射角为 2θ 的衍射线，可构成一个顶角为 4θ 的圆锥面。

若围绕样品放置圆环形感光片，则衍射构成的圆锥面在照相底片上形成一对感光圆弧线，见图 8.18（b）。在底片上其他一对对弧线都是由其他角度的圆锥面形成。所以粉末法获得的衍射图为成对的弧形线，被称为粉末线，其衍射图被称为粉末图，见图 8.18（c）。氯化钾和铜的粉末图示于图 8.18（d）。

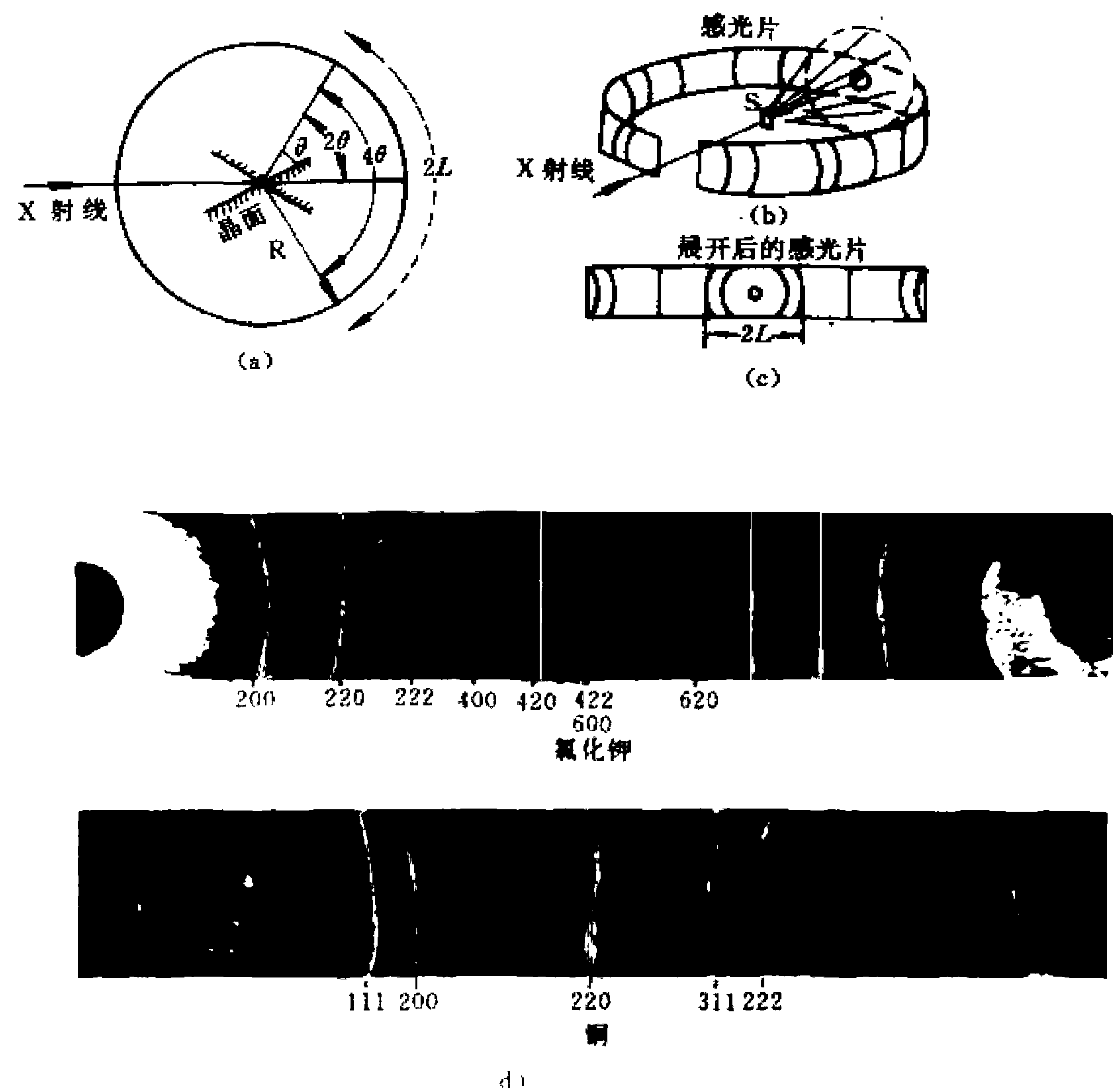


图 8.18　粉末照相法示意图

（a）原理示意图；（b）照相示意图；（c）粉末图；（d）氯化钾和铜的粉末图

若有底片上量得一对弧线间的距离为 $2L$，粉末照相机的半径为

R，对于 $4\theta<180°$区域即正射区，有

$$2L=4\theta_{度}R\frac{\pi}{180°}$$

$$\theta_{度}=\frac{2L}{4R}\frac{180°}{\pi} \tag{8-5}$$

对于 $4\theta>180°$区域即背射区，有

$$4\theta'_{度}=360°-4\theta_{度}$$

$$\theta'_{度}=90°-\theta_{度} \tag{8-6}$$

当入射 X 射线的波长一定时，对晶面指标为（hkl）一组晶面来说，n 值不同，衍射线的方向也不同，相应地有一级、二级…衍射。为了区别各种不同的衍射方向，通常把衍射方向用一组数（$nh\ nk\ nl$）加以标记，称为衍射指标，衍射指标（$nh\ nk\ nl$）与相应的平面组的晶面指标（hkl）为 n 倍的关系。例如，晶面指标为（1 1 0）这一组面，由于与入射 X 射线的取向不同，可以产生的衍射指标为（1 1 0）、（2 2 0）、（3 3 0）…等衍射线，对每条相应的粉末线标上它的衍射指标，称为粉末线指标化。有了衍射指标的概念，布拉格方程可以写成：

$$2d_{hkl}\sin\theta_{nhnknl}=n\lambda \tag{8-7}$$

可以看出，只有将粉末线指标化，才能知道由式（8-5）或（8-6）求得的 θ 应标注的符号，才能应用式（8-7）进行计算。

测定晶体结构的关键步骤是指标化，即给每条粉末线标上它的衍射指标。对晶胞不算大的立方、四方、六方和三方晶系的晶体，粉末图一般不难指标化，现介绍立方晶系指标化方法。

由式（8-3）知

$$d_{hkl}=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

代入式（8-7），得

$$\frac{2a\sin\theta_{nhnknl}}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}=n\lambda$$

移项并平方得：

$$\sin^2\theta_{nhnknl}=\left(\frac{n\lambda}{2a}\right)^2(h^2+k^2+l^2) \tag{8-8}$$

已知立方晶系，不同点阵型式（简单 P、体心 I、面心 F）可能出现（$h^2+k^2+l^2$）和为

P：1，2，3，4，5，6，8，9，10，11，12，13，14，16，17…（缺 7、15、23 等）。

I：2，4，6，8，10，12，14，16，18，20，22…，（同 P 比较不缺）。

F：3，4，8，11，12，16，19，20，24…（出现两线较近，中间一线较远的规律）。

立方晶系不同点阵形式粉末线出现的情况如图 8.19 所示。其粉末线指标化方法如下：按 θ 从 0°～90°的次序，将各对粉末线的 $\sin^2\theta$ 值列出，此时从 $\sin^2\theta$ 的比值来确定点阵型式，面心点阵 F 粉末线按双线、单线形式规则分布，很易识别；区别简单 P 和体心 I 可抓住前者 $\sin^2\theta$ 之连比不出现 7、15、23 等值，见图 8.19。确定格子后，每对粉末线指标可从图 8.19 求出，再用公式（8-3）计算立方晶胞常数 a。

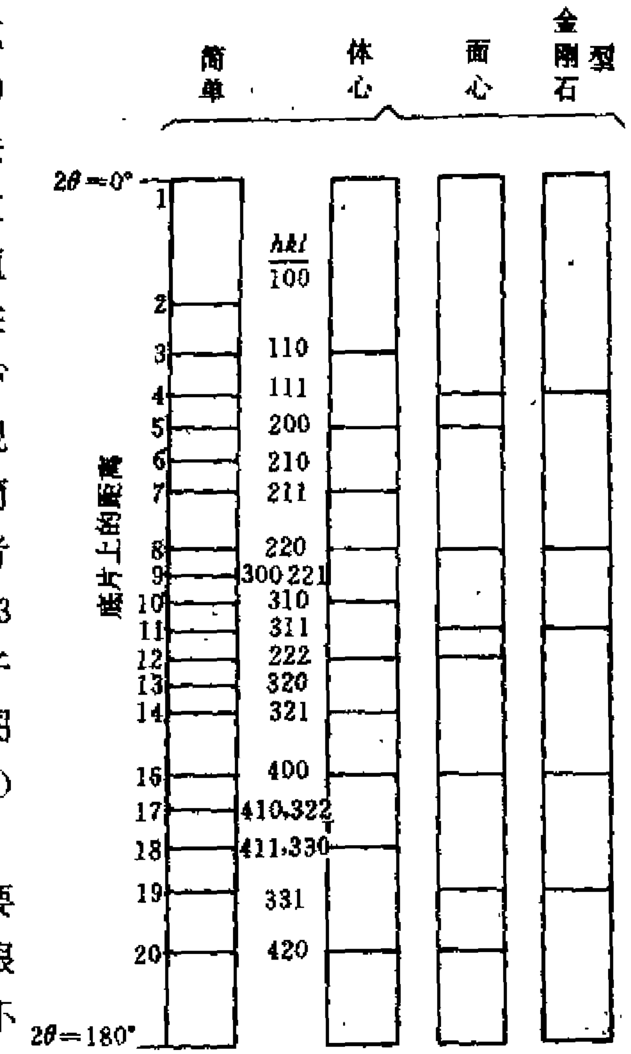


图 8.19　典型的立方晶系的粉末衍射图

粉末法的优点是不需要制备单晶，所需样品数量很少（1～2g）应用较方便。不足的是一般衍射图中的粉末线比较拥挤，必须指标化后

才能计算晶胞参数。这一工作对于中级晶系较为困难，对于低级晶系缺乏系统地解决办法。因此粉末法主要应用在结构比较简单或无法取得单晶的场合。例如，合金体系，一方面制备单晶较困难，另一方面结构一般较简单，故常用粉末法。粉末法不仅适用于纯物质，也可鉴别混合物中的不同物质。

晶体化学研究的是晶体结构与化学成分之间的关系。前面已经指出晶体由原子、离子或分子在空间作规则排列面成，这些微粒之间形成的化学键性质是不同的，因而将晶体分为原子晶体、离子晶体、分子晶体和金属晶体。本书主要介绍离子晶体与金属晶体。

九、金属键和金属的一般性质

在一百多种化学元素中，金属约占 80%。金属的特性是具有良好的导电性、导热性、有光泽不透明等。金属的特性是由金属结构决定的，金属晶体的化学键不同于离子键和共价键，而是一种特殊的键——金属键。

对金属键的认识曾提出经典的“自由电子模型”，这种理论认为金属的价电子，因受原子核束缚较弱，可以电离出来，并在整个晶体中比较“自由”地运动。这些“自由”电子，又同失去价电子的正离子吸引在一起，形成金属晶体，金属的这种结合力，称为金属键。

金属键的自由电子模型虽然能够解释金属的许多特性，但是该模型过于简单化，它忽略了电子间的排斥作用，当在解释金属导电、导热等特性时，按自由电子模型，即假定电子在金属中不受束缚地自由运动，而在解释金属键强度时，却必须承认电子与离子间存在着引力，显然这是矛盾的，另外这种模型不能解释不同金属导电性的差别，因此需要建立新的模型来说明金属键的本质。

考虑金属键的特性是无饱和性和无方向性，而金属的价电子离域倾向很大，以及金属离子的电子构型具有正电性，并且按点阵结构有规则地排列着等特点，应用量子力学处理金属键时，象共价键一样，可得出相应的分子轨道理论与价键理论。这里仅介绍分子轨道理论。将晶体看成一个巨大的“分子”，晶体轨道可用组成这个晶体的原子轨道的线性组合来近似。处理结果认为金属是离域的多中心键。但是它有别于离域 π 键，离键 π 键的成键原子以 σ 键连接共面，且 P 轨道相平行，π 电子活动范围主要限于同一平面；成键原子数目较少。面金属键的离域电子活动范围是整个金属晶体参与成键的，微粒数目很大。

以金属钠为例，介绍金属键的分子轨道理论。钠原子的电子组态是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$，若晶体包含 N 个原子，N 具有 10^{23}的数量级，则晶体轨道为 N 个原子轨道的线性组合。首先考虑两个钠原子结合在一起形成钠“分子”时的情况，有

$$Na_2\ [KKLL\ (\sigma 3s)^2]$$

它们的 $3s$ 电子云发生重叠。按照分子轨道理论，两个 $3s$ 轨道可以组合成两个分子轨道。一个是成键轨道（$\sigma 3s$），其能量 E_1 低于原子轨道的能量 E（$3s$）；另一个是反键轨道（$\sigma^* 3s$），其能量 E_1^* 高于原子轨道的能量 E（$3s$）。两个价电子填入成键轨道（$\sigma 3s$），反键轨道则为空轨道，见图 8-20（a）。

当 4 个 Na 原子形成 Na_4 时，如图 8.20（b）所示，4 个 $3s$ 轨道相互重叠。4 个 $3s$ 轨道可以组合成 4 个分子轨道，其中两个是成键轨道，它们的能量 E_1、E_2 均低于 E（$3s$）；另两个轨道是反键轨道，它们的能量 E_1^*、E_2^* 均高于 E（$3s$）。4 个价电子分占两个成键轨道；反键轨道为空轨道。同理当 12 个 Na 原子形成 Na_{12}时，如图 8.20（c）所示，12 个 $3s$ 轨道相互重叠。这时 6 个能量低于 E（$3s$）的成键轨道填满了电子，6 个能量高于 E（$3s$）的反键轨道为空轨道。可以看出随着组成“分子”的 Na 原子数目的增加，轨道能级逐渐缩小。

当 Na 原子的数目增大到 N 时，这是 N 个 $3s$ 轨道组合成 N 个分子轨道。由于 N 的数量级为 10^{23}，数目很大，故相邻分子轨道的能级差别非常微小，即 N 个能级实际上构成一个具有一定上限和下限的能带，能带的下半部分充满了电子，上半部分则空着，见图 8.20（d）。这就是金属结构的能带模型。

对于钠的 $3s$ 能带共有 N 个分子轨道，可容纳 $2N$ 电子，但只有

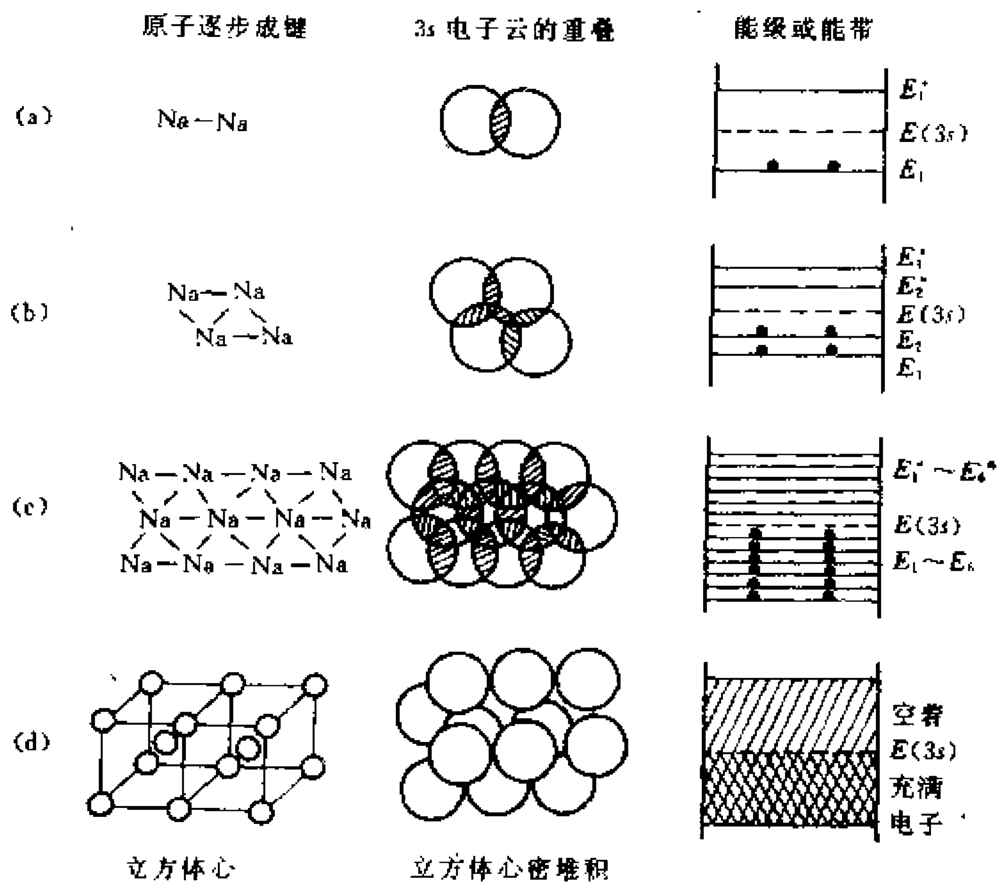


图 8.20 金属键的形成及能级变化示意图

N 个 3s 电子，所以仅能半充满，象这样的未充满带叫做导带。然而对于金属镁，它的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$，N 个镁原子晶体的 3s 带共有 N 个分子轨道，它被 2N 个电子全部填满。象这样全充满的能带，叫做满带。但是镁的 3p 带，无电子填充，叫做空带。分子轨道理论计算结果给出，镁的 3s 带与 3p 带重叠，见图 8. 21 (a)。

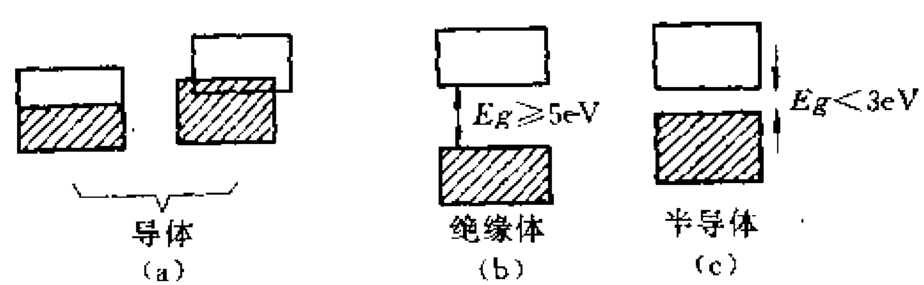


图 8.21 三种类型固体的能带结构

位于半充满或部分充满的导带中的电子，在外电场作用下，有

可能在该能带中的不同能级改变其分布状况，可以得到净的电子流，即可以导电。这也正是部分填充的能带叫做导带的原因。

满带中无空的能级，电子在各能级上的排布方式只有一种，没有任何改变的可能，所以有无外电场作用，都不会产生净的电子流，即对导电无贡献。

空带中由于没有电子，当然不可能产生电子流，即对导电无贡献。但如果空带和导电重叠（如金属镁）或相距很近，满带中的电子可以流入或跃迁入空带。则此时空带有了电子，变成了导带，原来满带缺少了电子，也变成了导带。因此是电子的良导体，见图 8. 21 (a)。

绝缘体的特征是只有满带和空带，而满带与相邻的空带之间存在很宽的禁区，相应的能量间隔 $E_g \geq 5$eV，在一般条件下，满带中的电子不能跃入空带，即不能形成导带，见图 8. 21 (b)。半导体的满带与相邻空带间的禁区比较狭窄，能量间隔 $E_g < 3$eV 但在一般激发条件下，满带中的电子还能够跃入空带，使空带有电子，满带中缺少电子，都能参与导电。由于能量间隔的存在，电子跳跃不如导带那么容易，因而半导体的电阻率比导体高得多，见图 8. 21 (c)。

综上所述，金属键的实质是价电子公有化于整个金属"大分子"中的离域多中心键。由于遍布分子整体的多中心离域键的形成，使体系能量降低，稳定性增加，也引起金属物理性质和化学性质的改变，使金属在晶体结构中表现出高配位数和密堆积等特点。这些特点说明了金属键无饱和性和无方向性，同时，由于金属能带结构特征，具有导带以及满带与空带重叠，因此具有良好导电导热性与延展性。

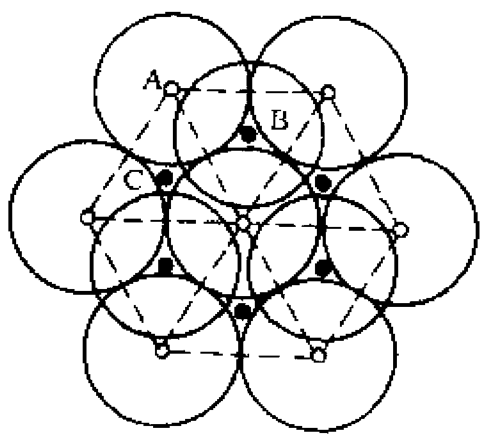
十、金属的晶体结构和原子半径

1. 等径圆球的堆积

从 X 射线衍射分析测定，证明大多数金属单质都具有较简单的等径圆球密堆积结构，因此有必要从几何角度来讨论，关于等径圆球的密堆积问题。

金属原子的电子云分布基本上是球形对称的，可以把同一种金属原子看成半径相等的圆球，由于金属键没有方向性，都趋向于在一个金属原子周围，排列尽可能多的原子，堆积比较紧密，以使体系势能尽可能低，晶体稳定。因为是密堆积，所得到的结构是结合能最大的稳定结构。

一层等径圆球的紧密排列，只有如图 8. 22 中 A 所示的一种方式，即一球与周围六球紧密接触，其间留有六个空隙，叫做密置层。第二层在第一层之上的紧密堆积，也只有如图中 B 所示的一种方式，即第二密置层的圆球置于第一层空隙的一半投影位置（即 B 处），另一半（即 C 处）无法占据。第三密置层在第二层上的堆积，则可有两种方式：一是第三层重复第一层的投影位置，第四层又重复第二层，依此类推。这样的堆积方式叫做 A_3 型最密堆积，可用 …$ABAB$… 来表示，如图 8. 23 (a)。从这种密堆积中，可以分出六方晶胞，如图 8. 23 (b)。图中上部和下部为 A 密置层，中部为 B 密置层。



8.22　圆球的密堆积（投影）

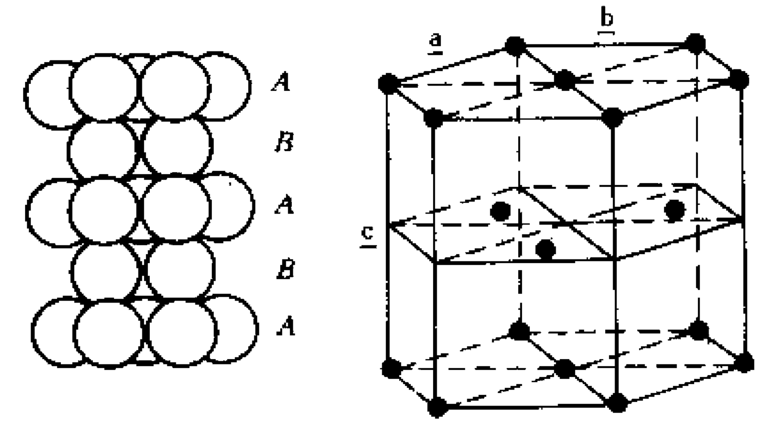
另一种堆积方式是第三层置于与空隙 C 位置相对，然后第四、五、六层分别重复第一、二、三层的投影位置；依此类推。这样的堆积方式叫做 A_1 型最密堆积，可用…$ABCABC$…来表示。

A_1 型最密堆积方式如图 8. 24 (a)，从这种密堆积中，可以分出面心立方晶胞，如图 8. 24 (b)。

A_1 和 A_3 型密堆积，两个球都直接与另外十二个球接触，故配位数为 12。这两种密堆积方式是最紧密的，空间利用率最高，各为 74. 05%。它们都会有两种空隙，分别是四面体空隙和八面体空隙。

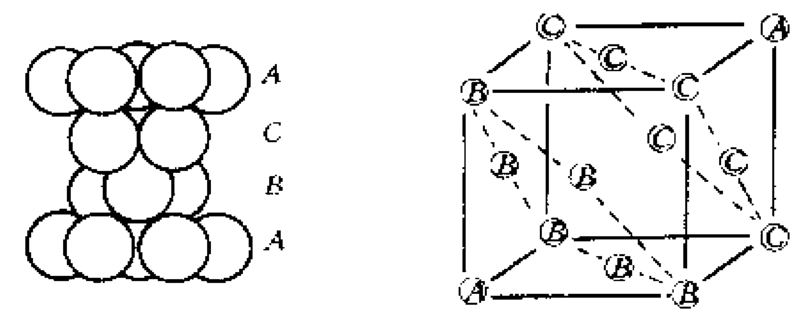
金属的晶体结构，除 A_1 和 A_3 两种型式外，还有体心立方堆积（A_2 型）和四面体堆积（A_4 型）等。A_2 型如图 8. 25，A_4 型如图 8. 26

（画有斜线的原子，表示在晶胞内部）。它们的空间利用率分别是 68. 02% 和 34. 01%，配位数分别是 8 和 4。



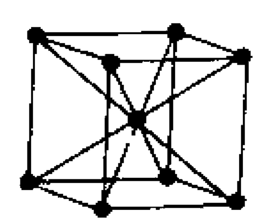
(a)　　　(b)

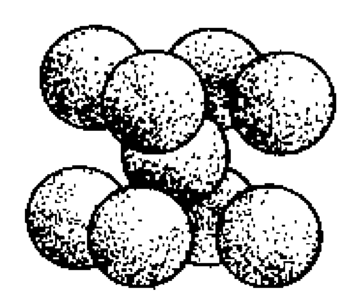
图 8. 23　A_3 型最密堆积及其晶胞



(a)　　　(b)

图 8. 24　A_1 型最密堆积及其晶胞





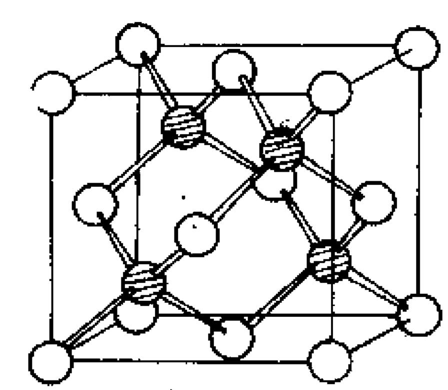


图 8. 25　体心立方点阵及其晶胞　图 8. 26　四面体型晶胞

绝大多数金属单质都是属于 A_1、A_2 或 A_3 结构型式，只有少数

几种金属单质，如 Mn、Ca、In、Hg 等，具有 A_4 或其它特殊结构形式。

2. 金属原子半径

用 X 射线衍射方法可以测得金属单质的晶胞参数，并可进一步算出相邻金属原子间距离，这个距离的一半即为金属原子半径。金属原子半径与晶体结构有关，若一种金属有两种结构，则可能有两种原子半径，这是因为原子间的接触距离决定于原子的配位情况。如配位数为 12 的 A_1 和 A_3 型金属原子半径为 1.00，配位数为 8 的 A_2 型的金属原子半径约为 0.97。现将配位数为 12 的金属原子半径列在表 8.5 中。

表 8.5　金属的原子半径，Å

上面的值是最密接触距离的一半；下面的值是配位数为 12 的值。

代表元素和过渡元素

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A		8		1B	2B	3B	4B	5B	6B
Li 1.52 1.56	Be 1.12 1.12														
Na 1.85 1.91	Mg 1.60 1.60											Al 1.42 1.42			
K 2.31 2.38	Ca 1.96 1.96	Sc 1.60 1.60	Ti 1.46 1.46	V 1.31 1.35	Cr 1.25 1.28	Mn 1.12 1.36	Fe 1.23 1.27	Co 1.25 1.25	Ni 1.24 1.24	Cu 1.28 1.28	Zn 1.33 1.37	Ga 1.21 1.35	Ge 1.22 1.39	As 1.25	Se 1.16
Rb 2.46 2.53	Sr 2.15 2.15	Y 1.81 1.81	Zr 1.60 1.60	Nb 1.43 1.47	Mo 1.36 1.40	Tc 1.35 1.35	Ru 1.33 1.33	Rh 1.34 1.34	Pd 1.37 1.37	Ag 1.44 1.44	Cd 1.48 1.52	In 1.62 1.67	Sn 1.40 1.58	Sb 1.45 1.61	Te 1.43
Cs 2.62 2.70	Ba 2.17 2.24	La 1.87 1.87	Hf 1.58 1.58	Ta 1.43 1.47	W 1.37 1.41	Re 1.37 1.37	Os 1.35 1.35	Ir 1.35 1.35	Pt 1.38 1.38	Au 1.44 1.44	Hg 1.50 1.55	Tl 1.71 1.71	Pb 1.74 1.74	Bi 1.55 1.82	Po 1.68
									镧系元素						
Ce 1.82 1.82	Pr 1.82 1.82	Nd 1.81 1.81	Pm	Sm	Eu 1.98 2.04	Gd 1.78 1.78	Tb 1.77 1.77	Dy 1.75 1.75	Ho 1.76 1.76	Er 1.73 1.73	Tm 1.74 1.74	Yb 1.93 1.93	Lu 1.73 1.73		
									锕系元素						
Th 1.80 1.80	Pa 1.60 1.63	U 1.38 1.54	Np 1.30 1.50	Pu 180 1.64	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv	No			

例题 8.2　由 X 射线结构分析，测知金属镍为 A_1 型密堆积，晶胞参数 a=249.2pm，求镍的原子半径，晶胞体积和空间占有率。

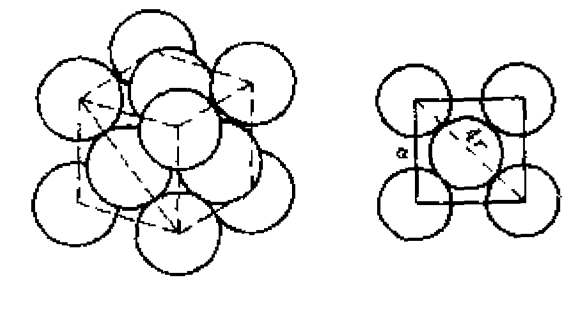
图 8.27 (a) 是 A_1 型密堆积和截取的立方晶胞。将其中的一个面及其所联系的五个球另画出，如图 8.27 (b)。由图可见，等径圆球相互接触的位置，是在立方晶胞的面对角线的方向上。设圆球半径为 r，则面对角线长为 $4r$；立方晶胞的边长（即其中每个正方形面的边长）为 a。由勾股定理知

$$\sqrt{2}\,a = 4r$$

$$r = \frac{\sqrt{2}}{4}a = \frac{\sqrt{2}}{4} \times 249.2\text{pm}$$

$$= 88.1\text{pm} = 0.881 \times 10^{-10}\text{m}$$

晶胞体积：$V_{晶胞} = a^3 = (2\sqrt{2}\,r)^3 = 15.5 \times 10^{-30}\ \text{m}^3$



(a)　　　　(b)

图 8.27　A_1 型立方晶胞

晶胞的球数为 4（顶点各$\frac{1}{8}$，面心各$\frac{1}{2}$）

则总的球体积，为

$$V_{球} = 4 \times \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)$$

$$= \frac{16}{3}\pi r^3 = 11.45 \times 10^{-10}\text{m}$$

于是，空间占有率为：

$$\frac{V_{球}}{V_{晶胞}} = \left(\frac{16}{3}\pi r^3\right) / \left(16\sqrt{2}\,r^3\right) = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 74.05\%$$

十一、离子晶体和点阵能计算

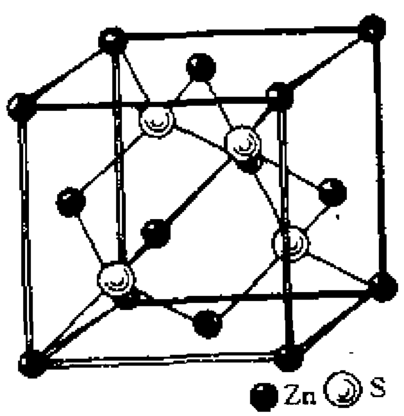
正负离子之间通过静电力作用结合在一起，这种化学键称为离子键。一般正、负离子都具有球形对称的电子云，故离子键也和金属键一样，没有方向性和饱和性，因而整个离子化合物可视为一个巨大的“分子”。每个离子尽量与异号离子相接触，以求体系势能尽可能的低。但由于正负离子大小不同，其结构可看成是正负离子形成的不等径圆球密堆积，通常是负离子作 A_1、A_2、A_3 型等密堆积，正离子则占据四面体空隙和八面体空隙。显然此种情况下正离子配

位数最大不超过 8，大多数正离子配位数为 6 和 4。大多数盐类、碱类（金属氢氧化物）及金属氧化物都形成离子晶体。

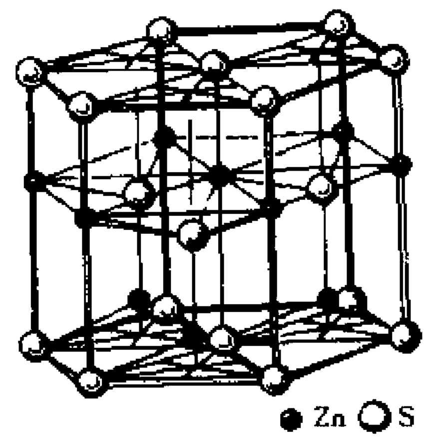
*** 1. 离子晶体的最简单结构形式**

离子晶体的结构多种多样，但它们可归结为一些简单结构型式及其变形。

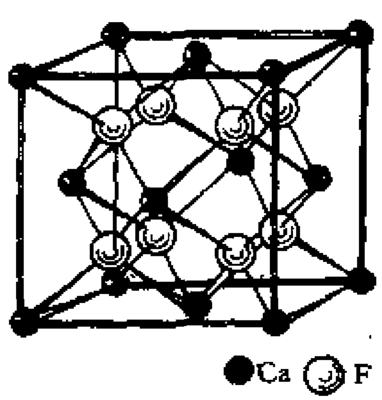
(i) NaCl 晶型，如图 8.1 所示，属于立方晶系，面心立方点阵。可视负离子（Cl^-）作 A_1 型堆积，正离子（Na^+）填充在全部八面体空隙中。正负离子配位情况相同，配位数为 6：6，都是八面配位。



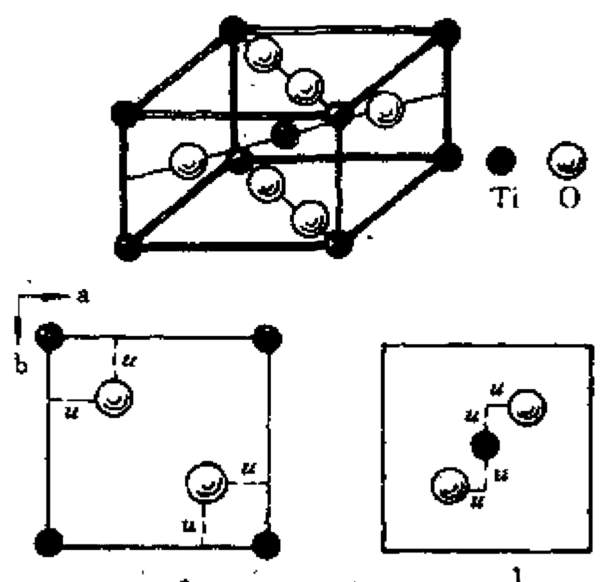
(a)立方 ZnS 型



(b)六方 ZnS 型



(c) CaF_2 型



(d)

图 8.28 离子晶体的最简结构式

(ii) CsCl 晶型，如图 8.6 (a) 所示，属于立方晶系，简单立方点阵，可看作负离子（Cl^-）作简单立方堆积，正离子（Cs^+）填入立方体空隙中，配位数为 8：8。

(iii) 闪锌矿（立方 ZnS）晶型，如图 8.28 (a) 所示，属立方晶系，面心立方点阵。负离子（S^{2-}）作 A_1 型密堆积，而正离子（Zn^{2+}）交替地填充四面体空隙的一半，配位数为 4：4。

(iv) 纤锌矿（六方 ZnS）晶型，如图 8.28 (b) 所示，属于六方晶系，简单立方点阵。负离子（S^{2-}）作 A_3 型密堆积，而正离子（Zn^{2+}）填在四面体空隙的一半。配位数为 4：4。

(v) CaF_2 晶型，如图 8.28 (c) 所示，属于立方晶系，面心立方点阵，可看成负离子（F^-）作简单密堆积，正离子填充立方体空隙的一半，配位数为 8：4（Ca^{2+}的配位数为 8，F^-配位数为 4）。

(vi) 金红石（TiO_2）晶型，如图 8.28 (d) 所示，属于四方晶系，简单四方点阵，负离子（O^{2-}）作稍有变形的 A_3 密堆积，正离子（Ca^{2+}）填充八面体空隙的一半，配位数为 6：3（Ti^{4+}的配位数为 6，氧的配位数为 3）。

2. 点阵能的计算

离子键的强度可由点阵能大小来表示，点阵能愈大，表示离子键愈强，晶体愈稳定。点阵能是指在 0K 时，1mol 离子化合物中正、负离子从相互远离的气态，结合成离子晶体时所放出的能量，即

$$mM^{x+}\ (g) + xX^{m-}\ (g) = M_mX_x\ (s) + V\ (点阵能)$$

若按上式直接进行实验来测定点阵能较困难。玻恩（M·Born）和哈伯（F·Haber）曾设计热化学循环来求点阵能，叫做玻恩-哈伯循环。这种由实验数据进行计算的方法，已在无机化学课中学习过了。

玻恩与朗德（Lande）假设晶体中离子间存在静电库仑力和短程排斥力，从理论上导出计算点阵能的公式（以 $kJ \cdot mol^{-1}$计）为：

$$V = \frac{138.9 \times 10^{-9} \alpha Z^+ Z^-}{R_e}\left(1 - \frac{1}{m}\right) \qquad (8\text{-}9)$$

式中 R_e——相邻正、负离子间的平衡距离，m；

Z^+、Z^-——正负离子所带的电荷；

m——玻恩指数，按离子的电子构型采取 5～12 的数值（见表 8.6），α 叫做马德隆（Madlung）常数。

表 8.6　玻恩指数

离子的电子构型	He	Ne	Ar, Cu^+	Kr, Ag^+	Xe, Au^+
m	5	7	9	10	12

它与晶体的结构类型有关，表 8.7 列出几个典型结构型式的马德隆常数值。

对于 NaCl 晶体的 m 值可取 7 和 9 的平均值，即按 $m=8$ 计算。根据 NaCl 晶体的结构数据，$Z=1$，$Z_-=-1$，$\alpha=1.748$，$R_e=2.82\times10^{-10}$m，按式（8-7），计算点阵能为

$$V=-753.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

同实验值 $-766.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 比较接近。

表 8.7　马德隆常数

典型结构型式	离子配位数比	马德隆常数比 α
CsCl	8∶8	1.763
NaCl	6∶6	1.748
六方 ZnS	4∶4	1.641
立方 ZnS	4∶4	1.638
CaF_2	8∶4	2.519
TiO_2（金红石）	6∶3	2.408

离子晶体的熔点、硬度等物理性质均与点阵能的大小有关，从表 8.8 可知，点阵能越大，热膨胀系数和可压缩系数愈小，而硬度、熔点和沸点愈高。

在矿物学上，点阵能可以解释许多矿物自溶液或熔融状态中生成的天然过程，研究矿物生成的次序，有助于研究地球的构造和历史。

点阵能可用来计算电子亲合能 Y，用实验方法测定非金属元素的电子亲合能尚有一定困难，因此，利用由计算得到的点阵能，可由玻恩-哈伯循环来计算电子亲和能，也常利用点阵能数据来计算反应热 Q。

表 8.8　点阵能和物性

化合物	晶格能 kJ·mol⁻¹	沸点 ℃	熔点 ℃	热膨胀系数 $\beta\times10^6$	压缩系数 $\gamma\times10^6$	莫氏硬度	离子间距 pm
KI	632	1331	682	135	8.53		353
KBr	665	1381	742	120	6.70		329
NaI	686	1300	662	145	7.70		323
KCl	690	1500	776	115	5.62	2.2	314
NaBr	732	1393	747	129	5.07		298
NaCl	766	1441	804	120	4.26	2.5	282
KF	795	1505	846	110	3.30		266
NaF	849	1695	988	108	2.11	3.2	231
BaS	2707			102	2.95	3.0	319
SrS	2870				2.47	3.30	300
BaO	3041	2000	1923			3.30	276
CdS	3084			51	2.32	4.0	284
SrO	3205		2430			3.5	257
MgS	3347					4.5	284
CaO	3477	2850	2585	63		4.5	240
MgO	3929		2800	40	0.60	6.0	210

* 公式（8-9）式的导法

根据库仑定律，同种电荷之间是排斥能，异种电荷之间是吸引能，作用能与距离 R 成反比，因此对于电荷为 Z_+e 和 Z_-e 的两球形离子，相距为 R 的吸引势能是

$$V_{吸引}=-\frac{Z_+Z_-e^2}{4\pi\varepsilon_0R}$$

当两个离子接近到 R_e，电子云间发生重叠时，将产生排斥作用。其特点是随 R 增大，排斥作用非常迅速降低，所以玻恩建议用 R 的一个负幂数来描述排斥势能：

$$V_{排斥}=\frac{B}{R^m}$$

式中　B——比例常数；

m——玻恩指数。

这样，一对正、负离子间总势能 V 与距离 R 的关系为

$$V=-\frac{Z_+Z_-e^2}{4\pi\varepsilon_0R}+\frac{B}{R^m}\qquad(8\text{-}10)$$

V 与 R 之间的函数关系如图 8.29 所示，R_e 是势能 V 值最小值时的距离——平

衡距离。

$$\left(\frac{dV}{dR}\right)_{R=R_e}=\frac{Z_+Z_-e^2}{4\pi\varepsilon_0R_e^2}-\frac{mB}{R_0^{m+1}}=0$$

$$B=\frac{Z_+Z_-e^2R_e^{m-1}}{4\pi\varepsilon_0 m} \quad (8\text{-}11)$$

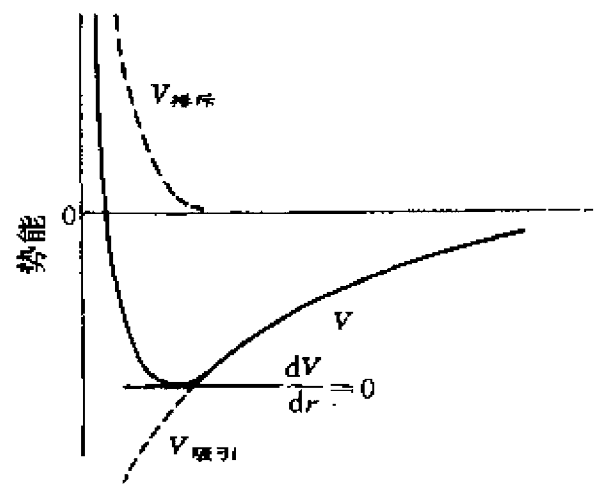


图 8.29　离子对的能量曲线

将式（8-11）代入式（8-10），简化后得：

$$V_{R=R_e}=-\frac{Z_+Z_-e^2}{4\pi\varepsilon_0R_e}\left(1-\frac{1}{m}\right) \quad (8\text{-}12)$$

玻恩指数 m 可从晶体压缩系数的实验值推算求得，m 值与离子的电子层结构有关。

从式（8-12）求得的是一对正、负离子间势能，还不是离子化合物的点阵能 V，因为对子晶体，一个离子周围紧邻有若干异号离子，再远一些又有若干个同号离子，以此类推。离子化合物的点阵能是许多离子对间势能代数和的绝对值。

例如，对于 NaCl 晶体，由其晶体结构可知，当 Na^+和 Cl^-最近距离为 R_e 时，每一个 Na^+离子周围有：6 个距离为 R_e 的 Cl^-离子；12 个距离为 $\sqrt{2}R_e$ 的 Na^+离子；8 个距离为 $\sqrt{3}R_e$ 的 Cl^-离子；6 个距离为 $\sqrt{4}R_e$ 的 Na^+离子。所以对每一个 Na^+离子，库仑作用能为：

$$V_{Na^+}=-\frac{Z_+Z_-e^2}{4\pi\varepsilon_0R_e}\left(1-\frac{1}{m}\right)\left(6-\frac{12}{\sqrt{2}}+\frac{8}{\sqrt{3}}-\frac{6}{\sqrt{4}}+\cdots\right)$$

$$=-\frac{Z_+Z_-e^2\alpha}{4\pi\varepsilon_0R_e}\left(1+\frac{1}{m}\right)$$

$$\alpha=\left(6-\frac{12}{\sqrt{2}}+\frac{8}{\sqrt{3}}-\frac{6}{\sqrt{4}}+\cdots\right)$$

式中　α——马德隆常数。

考虑到 1mol NaCl 型离子晶体共有 $2L$ 个离子，L 是阿佛加德罗常数，在求体系总势能时，若将 $\frac{-Z_+Z_-e^2\alpha}{4\pi\varepsilon_0}$ 项乘以 $2L$，每个离子实际上都被计入两次，所以体系总势能为：

$$-\frac{1}{2}\times 2L\,\frac{Z_+Z_-e^2\alpha}{4\pi\varepsilon_0R_e}\left(1-\frac{1}{m}\right)$$

形成 1mol 离子晶体的点阵能取势能的绝对值，即

$$V=\frac{L\alpha Z_+Z_-e^2}{4\pi\varepsilon_0R_e}\left(1-\frac{1}{m}\right)$$

式中 R_e 可由 X 射线衍射法求得，以 m 为单位，电荷 $e=1.602\times10^{-19}$C，$L=6.02\times10^{23}$，点阵能以 kJ · mol^{-1}计算得到：

$$V=\frac{138.9\times10^3\alpha Z_+Z_-}{R_e}\left(1-\frac{1}{m}\right)$$

此式就是式（8-9），只是 R_e 以 pm 为单位。

十二、离子半径

1. 离子半径的引出

对于一个离子，电子云的分布是无限的，按着这样的观点，离子不会有确定的半径了。但是在晶体中的离子，都处于平衡位置，离子间有一定的平衡距离，利用 X 射线可以精确测定其值，这样可以将晶体中相邻的正、负离子中心之间的距离，视为离子半径之和，以下将从这一角度来讨论离子半径。由于正、负离子半径不等，如何从正、负离子平衡距离，找到正、负离子半径的分界线，不同的划分方法，就会得到有差别的结果。

哥希密特（Goldschmidt）在 1927 年，根据实验测定离子间接触距离的数据，推算出 80 多种离子半径，称为哥希密特离子半径。但是目前大家普遍接受的是鲍林提出来的计算离子半径的方法，所得的离子半径，称为鲍林离子半径。

鲍林从五个晶体（NaF、KCl、RbBr、CsI 和 Li_2O）的核间距的数据出发，应用半经验方法推出大量的离子半径。他认为离子的大

小主要取决于最外层的电子分布，对于相同电子层的离子，其半径应与有效核电荷成反比，有效核电荷等于核电荷 Z 减去屏蔽常数 σ，所以离子半径可由下式表示：

$$R_1=\frac{C_n}{Z-\sigma} \tag{8-13}$$

R_1 为单价离子半径，C_n 是由外层主量子数 n 决定的常数，对于主量子数相同的离子取值相同。Z 是原子序数，$(Z-\sigma)$ 表示有效核电荷。屏蔽常数 σ 则取决于离子的电子构型。例如对 NaF 离子，Na^+ 与 F^- 离子的原子序数为 11 和 9，它们都是 Na 型离子，$\sigma=4.52$。其外层电子主量子数为 $n=2$，所以 C_n 相同，有

$$R_{Na^+}=\frac{C_n}{11-4.52} \tag{8-14}$$

$$R_{F^-}=\frac{C_n}{9-4.52} \tag{8-15}$$

实验测得 NaF 离子间距离为：

$$R_{Na^+}+R_{Cl^-}=231\text{pm}=2.31\times10^{-10}\text{m} \tag{8-16}$$

解联立方程（8-14）、（8-15）、（8-16），求得 $R_{Na^+}=95$pm，$R_{Cl^-}=136$pm，$C_n=6.156$。

用这种方法计算 1—1 价离子晶体所得的半径，称为离子单价半径。在非单价离子的晶体中，对电价为 Z 的离子晶体半径 R_Z，可通过下式由单价半径导出

$$R_Z=R_1\ (Z)^{-2/(m-1)} \tag{8-17}$$

式中　m——玻恩指数。

由于鲍林推得的离子半径数据较全，曾经被广泛应用，表 8.9 列出鲍林离子半径的值。

表 8.9　Pauling 离子半径，pm

离子名称	离子半径	离子名称	离子半径	离子名称	离子半径	离子名称	离子半径	离子名称	离子半径
Ag^+	126	Co^{3+}	63	Hg^{2+}	110	Nb^{5+}	70	Si^{4+}	41
Al^{3+}	50	Cr^{2+}	84	I^-	216	Ni^{2+}	72	Sr^{2+}	113
As^{3-}	222	Cr^{3+}	69	In^+	132	Ni^{3+}	62	Sn^{2+}	112

续表

离子名称	离子半径	离子名称	离子半径	离子名称	离子半径	离子名称	离子半径	离子名称	离子半径
As^{5+}	47	Cr^{6+}	52	In^{3+}	81	O^{2-}	140	Sn^{4+}	71
Au^+	137	Cs^+	169	K^+	133	P^{3-}	212	Te^{2-}	221
B^{3+}	20	Cu^+	96	La^{3+}	115	P^{5+}	34	Ti^{2+}	90
Ba^{2+}	135	Cu^{2+}	70	Li^+	60	Pb^{2+}	120	Ti^{3+}	78
Be^{2+}	31	Eu^{2+}	112	Lu^{3+}	93	Pb^{4+}	81	Ti^{4+}	68
Bi^{5+}	74	Eu^{3+}	103	Mg^{2+}	65	Pd^{2+}	86	Ti^+	140
Br^-	195	F^-	136	Mn^{2+}	80	Ra^{2+}	140	Ti^{3+}	95
C^{4-}	260	Fe^{2+}	76	Mn^{3+}	66	Rb^+	148	U^{4+}	97
C^{4+}	15	Fe^{3+}	61	Mn^{4+}	54	S^{2-}	184	V^{2+}	88
Ca^{2+}	99	Ga^+	113	Mn^{7+}	46	S^{6+}	29	V^{3+}	74
Cd^{2+}	97	Ga^{3+}	62	Mo^{6+}	62	Sb^{2-}	245	V^{4+}	60
Ce^{3+}	111	Ge^{2+}	93	N^{3-}	171	Sb^{5+}	62	V^{5+}	59
Ce^{4+}	101	Ge^{4+}	53	N^{5+}	11	Se^{3+}	81	Y^{3+}	93
Cl^-	181	H^-	208*	Na^+	95	Se^{2-}	198	Zn^{2+}	74
Co^{2+}	74	Hf^{4+}	81	NH_4^+	148	Se^{6+}	42	Zr^{4+}	80

注：表中 H^- 数据偏大（208），一般常用 140pm。

2. 离子半径的变化趋势

在周期表中，离子半径的大小有一些共同变化趋势。

(i) 周期表中同一周期中，核外电子数相同的正离子，离子半径随离子的正电荷数的增加而减少，例如 Na^+（95pm）$>Mg^{2+}$（65pm）$>Al^{3+}$（50pm）。

(ii) 在周期表中ⅠA、ⅡA 和ⅢA～ⅤA 各族元素中，同一族元素的离子半径，随原子序数的增加而增加，例如 F^-（136pm）$<Cl^-$（181pm）$<Br^-$（195pm）$<I^-$（216pm）。

(iii) 同一元素随正离子电荷的增加，则半径减少，例如 Fe^{2+}（76pm）$>Fe^{3+}$（64pm）。

(iv) 核外电子数相同的负离子对，随负电荷的增加而半径略有增加，例如 F^-（133pm）、O^{2-}（140pm）；Cl^-（181pm）、S^{2-}（184pm）；Br^-（196pm）、Se^{2-}（198pm）。

(v) 镧系元素三价离子的半径从 La^{3+}（103.2pm）随原子序数

的增加逐渐下降到Lu^{3+}(86.1pm)，这一现象称为镧系收缩现象。这是因为原子序数的增加，核电荷增加核外电子也增加，它填入内层4f轨道，f电子对核的屏蔽常数σ略小于1（约为0.98），所以有效核电荷略有增加。有效核电荷的增加则使原子核对电子云的吸引力增加，使离子半径减少。因此同族的锆和铪、铌和钽、钼和钨等第五和第六周期元素具有几乎相等的离子半径，它对了解这些元素的性质有很大意义。例如锆和铪，铌和钽在矿物中总是以固熔体共生在一起，成为难以分离的共生元素。

(vi) 从表8.9看出，正离子半径大约15～170pm，负离子半径大约135～260pm。

*十三、离子晶体结构的鲍林规则与典型的离子晶体

1. 鲍林规则

鲍林提出关于复杂离子晶体结构五个原则，其中一部分是在1928年，根据当时测定晶体结构的数据归纳出来的，另一部分是从点阵能方程中推导出来的。

第一规则：关于正离子配位多面体规则。在正离子的周围形成负离子配位多面体，正、负离子距离取决于半径之和，而配位数取决于半径之比。

第二规则：关于离子电价规则，在稳定的离子晶体中，每个负离子的电价Z_-等于或近似等于从邻近的正离子至该负离子的各静电键的强度总和。

设Z_+为正离子所带电荷，ν为它的配位数，即正离子周围的负离子数。则正离子与每个配位负离子的静电键的强度S_i定义为

$$S_i=\frac{Z_+}{\nu} \qquad (8\text{-}18)$$

而负离子电荷Z_-，按这一规则为

$$Z_-=\sum_i S_i=\sum\frac{Z_+}{\nu}$$

求和i表示负离子周围的正离子数，即负离子的配位数。例如TiO_2

晶体，已知$Z_+=4$，$\nu=6$，则一个Ti^{4+}至一个O^{2-}离子的静电强度$S_i=\frac{4}{6}=\frac{2}{3}$，而$O^{2-}$离子的电价为$Z_-=2=i\times\frac{2}{3}$，得知$i=3$，说明$O^{2-}$周围有3个$Ti^{4+}$，即$O^{2-}$的配位数为3，因而每个$O^{2-}$是三个配位多面体的共用顶点。

用电价规则来探索氧化物和氧盐的晶体结构可得知如下三个原则。

(i) $Z_+>\nu$时，$S_i>1$，说明正离子与其周围的O^{2-}结合很牢，以致O^{2-}不能再与其他正离子结合，只好以独立的氧化物或配离子存在于晶体中，例如CO_2分子晶体等。

(ii) $Z_+=\nu$时，$S_i=1$，说明结构中每个O^{2-}只能为两个配位多面体公用。例如硅酸盐结构中；除少数例外，硅酸盐中S_i处在硅氧四面体$[SiO_4]^{4-}$中，Si的配位数为4，即$\nu=4$，已知Si的电价为4，由鲍林第二规则，得

$$S_{Si\to O}=\frac{4}{4}=1$$

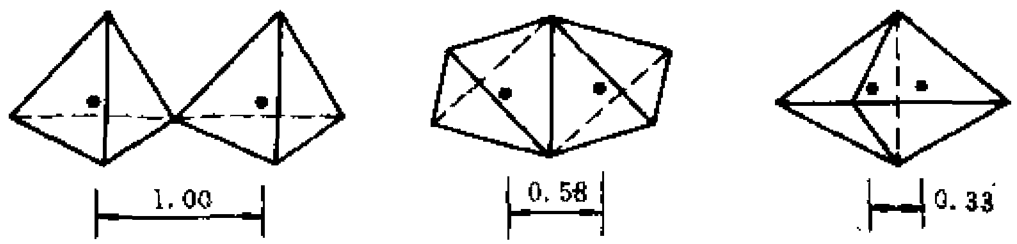
因为O^{2-}的电价数为2，$Z_{O^{2-}}=2=1+1=2\times1$，

说明一个O^{2-}可与两个Si—O键相连，即硅酸盐结构中一个O^{2-}只能被两个硅氧四面体$(SiO_4)^{4-}$共用。

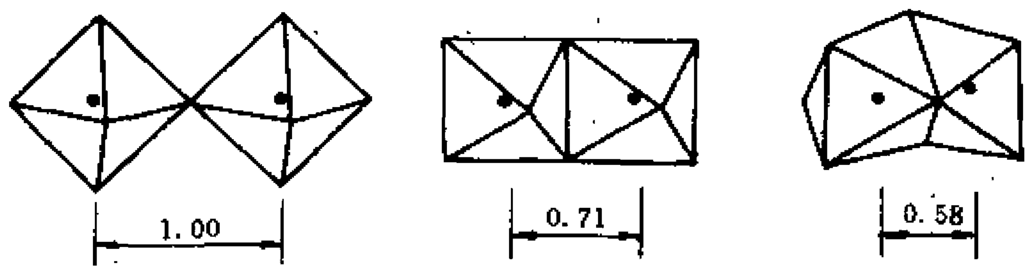
(iii) $Z_-<\nu$时，$S_i<1$，说明晶体结构中的每个O^{2-}可为多个配位多面体共用。例如刚玉（$\alpha-Al_2O_3$）晶体中，$Z_+=3$，$\nu=6$，$S_i=\frac{1}{2}$，则$i=4$，即一个O^{2-}可为四个铝氧八面体$(AlO_6)^{9-}$的共用顶点。

第三规则：关于配位多面体棱和面的规则。在一配位结构中，共用的棱，特别是共用面的存在，会降低晶体结构的稳定性，正离子的价数越高，配位数越少，则这一效应越显著。

图8.30示出四面体和八面体共用顶点、棱、面时的原子间距离；两四面体共用一个顶点时，设其中心距离为1，则共用棱时为0.58，共用面时为0.33。由库仑定律知，两同种电荷的斥力与其距离平方成反比，与其电荷之积成正比。因此，共用面时斥力最大，共用棱时次之，共用顶点斥力最小。其相应的晶体应以共用顶点时最稳定。



两个四面体共顶、共棱、共面时的中心间距



两个八面体共顶、共棱、共面时的中心间距

图 8.30　配位多面体共用点，线，面的情形

所以硅酸盐结构中，两个 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体之间，最多只能共用一个顶点。

从图中可以看出对于八面体的影响较四面体要小些，后者原子间距离连比为 1∶0.71∶0.58。这说明离子晶体的稳定性强弱是由正离子的库仑斥力引起的。

第四规则：在含有各种不同正离子的晶体中，电价数高而配位数小的正离子，趋向于彼此不共有多面体的任何几何元素。表明电荷多，配位数少的正离子，彼此间距离要尽可能远，以减少库仑斥力。

第五规则：晶体中性质不同的组分的种数，一般趋向于最小限度。这一规则意味着晶体结构中一切化学性质相同的负离子应具有相仿的环境，这样即便根据电价规则允许在负离子周围有若干种排列正离子的方式，但按此规则，能够实现的只有一种，而且这一种往往会适用于结构中其他相同的负离子。

实际上鲍林这五个规则中的第一个已由哥希密特总结过，不过

这里说的更深入些。第四规则是第三规则的推论，第五规则应用范围有限，因此二、三规则是鲍林规则的核心。

鲍林规则适用于离子晶体，但对于有一定共价成分的离子晶体也适用。违反鲍林规则的情况，可能是化合物的结构不稳定，或者不属于离子键晶体。

2. 介绍几种离子晶体

(i) 氧化铝 (Al_2O_3)　在工农业生产中有着广泛的用途，它可以作催化剂，吸附剂、脱水剂、陶瓷、磨料、催化剂载体、激光材料等。

氧化铝有各种变体，按晶型可分为八种：α—、γ—、η—、θ—、δ—、χ—、κ 和 ρ 型。此外还有 β-Al_2O_3，它不是 Al_2O_3 的一种晶体，而是 Al_2O_3 与碱金属、碱土金属氧化物组成的固溶体。

α-Al_2O_3 属三方晶系，简单三方点阵，点阵常数 $a=b=c=$ 512pm，$\alpha=\beta=\gamma=55°17'$，这种结构基本上作 A_3 型密堆积，而 Al^{3+} 按组成比只能填满 2/3 的八面体空隙，另外 1/3 八面体空隙空着。Al^{3+} 的配位数为 6，氧的配位数为 4。

α-Al_2O_3 是各种氧化铝变体中最稳定的结构（因它排列规则性强），它由氢氧化铝或其他氧化铝经 1200℃以上高温灼烧而得的惰性氧化铝，具有高熔点高硬度比表面积小的特点，可作为催化剂载体、耐磨和耐火材料。掺 Cr^{3+} 的单晶 α-Al_2O_3 用作固体激光材料。

γ-Al_2O_3 和 η-Al_2O_3 都属立方晶系，O^{2-} 作 A_1型密堆积。两者主要在 Al^{3-} 的无序分布的方式上有一定差异。通常称 γ-Al_2O_3 为活性氧化铝，有时泛指 γ-Al_2O_3，η-Al_2O_3，χ-Al_2O_3 为活性氧化铝。γ-Al_2O_3 高度分散，晶粒很小，因此表面积大，常用作催化剂，也用作催化剂载体。

(ii) 三氯化钛 ($TiCl_3$) 晶体结构　在烯烃配位聚合所用的齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 催化剂中，$TiCl_3$ 作为主催化剂之一，得到广泛的应用。$TiCl_3$ 有 α、β、γ 和 δ 等多种晶型，它们都是 Cl^- 离子作密堆积，Ti^{3+} 离子填在八面体空隙中，每个 Ti^{3+} 离子周围有六个 Cl^- 离子，组成 $[TiCl_6]^{3-}$ 八面体配位。但是 Cl^- 离子可采取 A_1 或 A_3

两种堆积方式，因为这两种密堆积方式都具有同样高的占有率；又由于密堆积中 Cl^- 与八面体空隙比例数 1∶1，而正、负离子组成比为 1∶3，可推断 Ti^{3+} 离子只占用了 $\frac{1}{3}$ 的八面体空隙。这样，Ti^{3+} 能以不同的排列方式填入八面体空隙。以上这两方面因素就使 $TiCl_3$ 产生了不同的变体。

β-$TiCl_3$ 晶体中，Cl^- 离子采用 A_3 型密堆积，如图 8-31（a）所示，链型分子的伸展方向是与密置层垂直的，Ti^{3+} 离子呈线形排列，并被数条 Cl^- 离子组成平行线包围。属于六方晶系，晶胞参数 $a=b=627pm$，$c=582pm$，晶胞中有两个 Ti^{3+} 6 个 Cl^-。

α-$TiCl_3$ 晶体中 Cl^- 离子也采用 A_3 型密堆积，如图 8-31（b）所示。在 α 变体中形成层状的三氯化钛分子，八面体空隙交替填充 Ti^{3+} 离子，因此，两层 Cl^- 离子被一层 Ti^{3+} 离子连接在一起，但下两层 Cl^- 离子之间空隙无 Ti^{3+} 离子填充，重复周期相当于三个层型分子，所以 α-$TiCl_3$ 晶胞参数 c 比 β-型 $TiCl_3$ 的晶胞参数 c 约大三倍。这是 α 型不同于 β 型之处。α-$TiCl_3$ 属三方晶系，取六方晶胞，晶胞参数 $a=b=612pm$，$c=1750pm$，晶胞中有 6 个 Ti^{3+}，18 个 Cl^- 离子。

γ-$TiCl_3$，晶体中 Cl^- 离子作 A_1 型密堆积，这一点不同于 α-$TiCl_3$，也是层状结构，如图 8-31（c）所示。Ti^{3+} 离子填充方式与 α-$TiCl_3$ 相同，填充与空隙交替地间隔着。属于三方晶系，取六方晶胞，晶胞系数 $a=b=614pm$，$c=1740pm$。

δ-$TiCl_3$ 也具有 α、γ 变体相似的层状分子。但 δ 变体中 Cl^- 离子置层堆积的次序上，有一定的无序性。可以看作是 A_1 与 A_3 型之间的混合密堆积方式（如 *AB*，*ABC*，*AB*，*ABC*）。

通过以上分析可知，α、γ 和 δ 三种 $TiCl_3$ 都是层状结构，但是层与层的堆积方式各有不同，它们都呈紫色；β-$TiCl_3$ 为线型结构，一般呈棕褐色，颜色的不同，反映了它们结构上的差异。

以不同晶型的 $TiCl_3$ 作主催化剂，以烷基铝或卤化烷基铝为助催化剂，如 $Al(C_2H_5)_3$、$Al(i-Bu)_3$、$Al(C_2H_5)_2Cl$ 等。对于乙烯、丙烯聚合反应，都具有较高的活性与一定的定向性。其中 β-$TiCl_3$ 催

化活性最高，但定向性差；α-$TiCl_3$ 定向性好，γ-$TiCl_3$ 定向作用与 α-$TiCl_3$ 相近；δ-$TiCl_3$ 定向作用与 α-$TiCl_3$ 相近又催化活性较高。

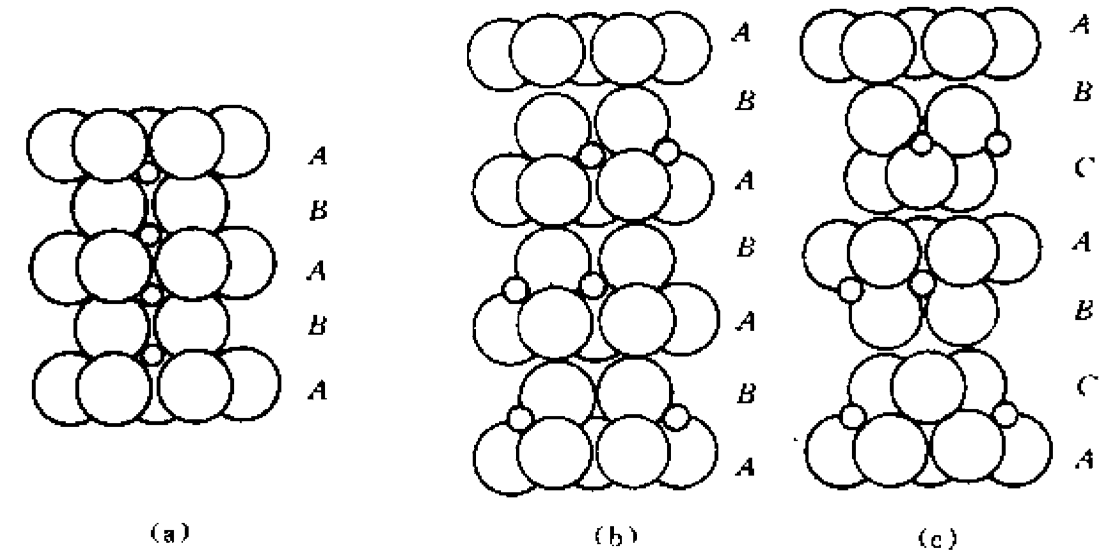


图 8.31　$TiCl_3$ 的三种变体结构

（a）β-$TiCl_3$ 结构；（b）α-$TiCl_3$ 结构；（c）γ-$TiCl_3$ 结构

（iii）尖晶石结构　对近代科学技术具有重要意义的许多固体材料，如磁性材料，以及催化剂研究中的一些氧化物晶体，一般都具有尖晶石结构。

天然尖晶石成分为 $MgAl_2O_4$，它的结构有一定的代表性，称为尖晶石结构。已知有一百多种无机物属尖晶石结构，其结构通式为 AB_2O_4，式中 A^{2+} 可以是 Mg^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+} 等二价金属离子，B^{3+} 可以是 Al^{3+}、Cr^{3+}、Fe^{3+}、Co^{3+} 等三价金属离子，其中 A^{2+} 与 O^{2-} 之间及 B^{3+} 和 O^{2-} 之间主要以离子键结合，所以尖晶石属于离子化合物，而且是氧化物，不是含氧盐。

尖晶石晶体中的 O^{2-} 作 A_1 型密堆积，属于立方晶系，面心立方点阵，其晶胞含有 8 个 AB_2O_4，晶胞化学式为 $A_8B_{16}O_{32}$。故每个立方晶胞中含有 $32O^{2-}$，O^{2-} 密堆积形成 64 个四面体空隙，32 个八面体空隙，见图 8. 32。根据 A、B 占据空隙的不同，可分为正常尖晶石和反式尖晶石结构，若 A 离子处于四面体空隙，B 离子处于八面体空隙，属于正常尖晶石结构；若 A 离子处于八面体空隙，B 离子处

在四面体空隙与八面体空隙都存在，称为反式尖晶石结构。例如合成氨的重要催化剂磁性氧化铁 Fe_3O_4，就具有反式尖晶石结构，可以表示成 Fe^{3+}〔$Fe^{2+}Fe^{3+}$〕O_4，晶胞化学式 Fe^{3+}_8〔$Fe^{2+}Fe^{3+}$〕$_8O_{32}$，8个 Fe^{3+} 进入8个四面体空隙，另外8个 Fe^{3+} 和8个 Fe^{2+} 离子进入16个八面体空隙。

γ-Fe_2O_3 为正常尖晶石结构，由 Fe_3O_4 进一步氧化制得。同样，晶胞中含32个 O^{2-}，应有 $8+16=24$ 个空隙被填充。但在 Fe_2O_3 中与32个 O^{2-} 对应的只有 $\frac{32}{3}\times2=21\frac{1}{3}$ 个Fe。所以，24个空隙中平均有 $2\frac{2}{3}$ 个缺铁空穴。因此它的结构式可表示为〔$Fe^{3+}_{8/9}\square_{1/9}$〕〔$Fe^{3+}_{8/9}\square_{1/9}$〕$_2O_4$，式中□表示空位。尖晶石和反尖晶石结构对照见表8.10。

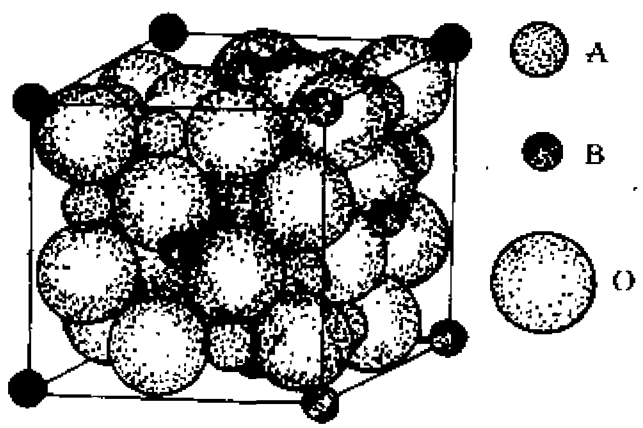


图8.32 尖晶石（AB_2O_4）的堆积模型

表8.10 尖晶石与反尖晶石对照表

尖晶石分类	通式	阴离子	四面体空隙	八面体空隙	示例
正常尖晶石	AB_2O_4	32个 O^{2-}	8个A离子	16个B离子	Mg（Al）$_2O_4$
反式尖晶石	AB_2O_4	32个 O^{2-}	8个B离子	A、B离子各8个	Fe^{3+}〔$Fe^{2+}Fe^{3+}$〕O_4

γ-Fe_2O_3 这种缺金属离子的尖晶石结构，具有很高的催化性，但它不够稳定，在高温时容易转化成活性差的 α-Fe_2O_3，前面已介绍的 γ-Al_2O_3 也具有 γ-Fe_2O_3 相同的缺位结构。

*十四、共价晶体与分子晶体

1. 共价晶体

共价晶体也叫原子晶体。晶体中的原子通过共价键结合起来的。由于共价键有饱和性和方向性，因而原子间不能采取密堆积方式，所以在共价晶体中原子的配位数一般都比较小（配位数小于4）。又因为共价键结合力比离子键结合力强，故共价晶体的硬度和熔点都比较高。

金刚石是最典型的共价晶体，其中每个碳原子通过 sp^3 杂化轨道与其他碳原子形成共价键，故配位数为4。如图8.33所示。金刚石属立方晶系、面心立方点阵，点阵参数 $a=359.9$pm。

同C一族的Si、Ge、Sn（灰锡）也是具有金刚石结构的共价晶体。单质B（硼）是具有三中心键的共价晶体。重金属硫化物也可看成类似金刚石结构的共价晶体。

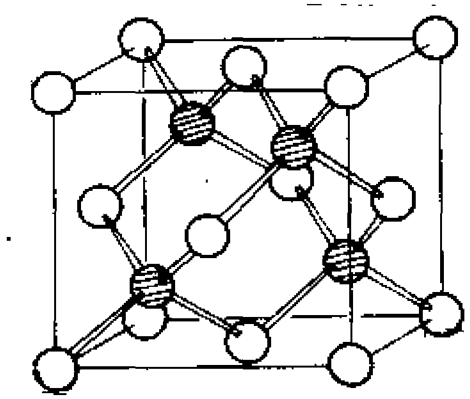


图8.33 金刚石的立方面心晶胞

AB 型共价晶体的结构主要是立方ZnS和六方ZnS型两种，配位数都是4∶4。事实上，立方ZnS和六方ZnS晶体本身都属于共价晶体。其他如碘化银（AgI）、铜的卤化物、金刚砂（SiC）等都具有ZnS型结构的共价晶体。

AB_2 型的共价晶体有多种，白硅石（SiO_2）就是典型例子。

2. 分子晶体

绝大多数非金属单质、化合物分子以及有机分子，在温度足够低时它们就结晶成固体。实验证实在晶体中它们仍保留其单个分子形式（见图8.34）。显然形成晶体主要是靠分子之间的范德华力或氢键结合。

分子间结合力很弱，故其熔点低、硬度小。

(i) 非金属单质晶体　稀有气体以及 H_2、N_2、Cl_2、Br_2、I_2 等，在低温时以范德华力形成分子晶体。因为范德华力没有饱和性和方

向性，而这些分子又比较小，接近球形，所以其分子晶体有形成密堆积的趋势。如 He 晶体为 A_3 型，Ne、Ar、Kr、Xe 等晶体为 A_1 型。

(ii) 非金属化合物晶体　非金属化合物中的氢氧化物，卤化物、氢化物、氧化物和硫化物等晶体，以及有机物的晶体，大都属于分子晶体。简单二元非金属化合物的分子可以转动，旋转的范围象似球形，能作密堆积，故可构成配位数较大或对称性较高的分子晶体。例如 AX (X 为 F、Cl、Br、I)，CO_2、CH_4 等化合物的晶体，对于复杂的无机化合物和有机物晶体，由于其分子不能看作球形质点，不能作密堆积，因而其晶体的结构较疏，对称性低，一般属于低级晶系的链型或层型分子晶体。

(iii) 氢键晶体　氢键晶体是指分子靠氢键结合而成的晶体。例如 HF 是链状氢键晶体，$H_2C_2O_4$ 是层状氢键晶体，H_2O 是架状氢键晶体。氢键是弱键，它比一般化学键弱得多，比范德华力稍强，因此相应的晶体，也看成是分子晶体。

十五、实际晶体的缺陷

1. 实际晶体与理想晶体

理想晶体是晶体结构具有严格周期性的晶体，即所有的晶胞都是等同的，而且是无限的，100%纯净、完整的单晶体。理想晶体象理想气体一样，在自然界并不存在。

自然界存在的晶体即实际晶体都是大小有限，处在晶体表面的微粒和内部的微粒不能平移复原。晶体中的微粒不是分别处在晶格中的一定位置静止不动，而在其平衡位置附近振动，即使在 0K 也不停止。在晶体中会有缺陷、位错、含有杂质等。

实际晶体有这样或那样的缺陷，只是在一定程度上偏离了理想晶体；尽管实际晶体是有限的，由于结构周期非常小，通常数量级在 10^{-10}m，所以实际晶体从总体上看，仍然存在着结构周期性。晶体中的微粒虽然不停地振动，但其振幅比微粒间距离小得多，因此，实际晶体可近似地看成理想晶体，可应用点阵理论来近似描述。实践表明、用理想晶体点阵模型推出的一些规律性，再结合具体情况

进行修正，往往更便于解决实际问题。

2. 实际晶体的缺陷

实际晶体含有缺陷，位错、杂质等，虽然不改变晶体的基本结构类型，但对其物理性质都有很大影响，有的甚至带来新的性质，例如晶体表面的催化活性。

(1) 点缺陷

常见的点缺陷有空位缺陷，杂质微粒、填隙微粒缺陷。如图 8.34 (a) 所示，晶体中按周期排列应该出现微粒的位置没有微粒出现，称为空位缺陷；杂质微粒占据晶体格点位置，称为杂质微粒缺陷，如图 8.34 (b)。外来微粒占据了晶体中空隙部分，称为填隙缺陷，如图 8.34 (c)。这些缺陷都是晶体生长过程中形成的，它们所引起晶体结构周期性的破坏，发生在一个或几个晶格常数的限度范围内，这类缺陷称为点缺陷。

有一部分空位和填隙原子的缺陷是由热起伏引起的，叫做热缺陷。

晶体中原子在格点附近振动，一点的振动和周围格点的振动有密切联系，这使振动的能量有涨落（起伏），当能量大到某一程度时，原子离开格点位置而跑到邻近的原子空隙中去，当它失去多余的动能之后，就被束缚在那里，产生一个空位和一个填隙原子，这样的缺陷称为弗仑克尔 (Frenkel) 缺陷，见图 8.35。若原子脱离阵点位置后，并不在晶体内部构成填隙原子，而跑到晶体表面上正常格点位置，构成的缺陷称为肖脱基 (Schottky) 缺陷，见图 8.35 (b)。

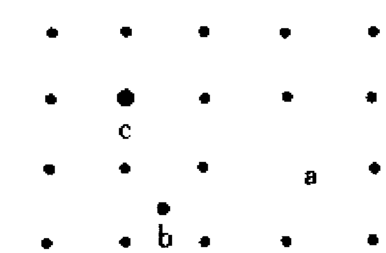


图 8.34　晶体内部点缺陷
a—空位缺陷；b—杂质微粒缺陷；c—填隙缺陷

(2) 线缺陷

当晶体周期性的破坏是发生在晶体内部一条线的周围，就称为线缺陷。位错就是线缺陷。在一条线附近，原子的排列偏离了严格晶体结构的周期性，这条线叫位错线。典型的位错线有刃位错和螺旋位错两种。刃位错，半个晶面挤到一组平行晶面之间，其晶面一

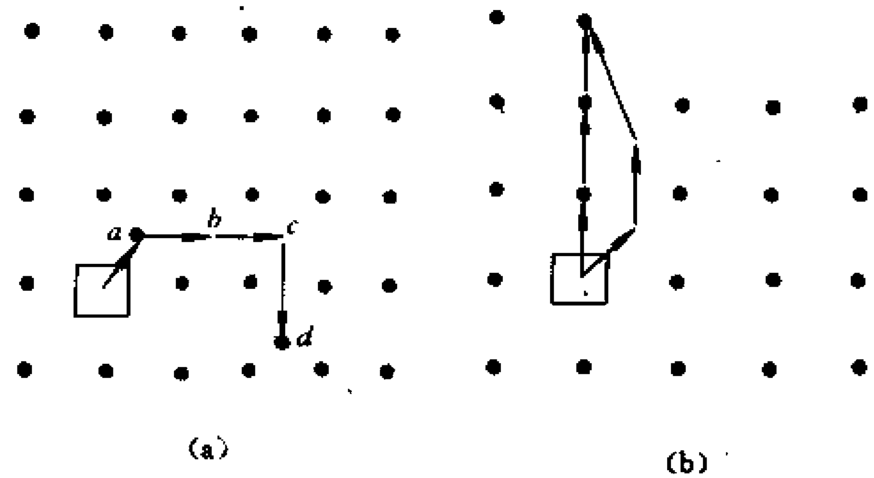


图 8.35　弗仑克尔缺陷和肖脱基缺陷

(a) 弗仑克尔缺陷；(b) 肖脱基缺陷

端（下端）宛如刀刃（位错线好似刀刃），称为刃型位错线，简称刃位错，如图 8.36（a）中 HE 表示为半个晶面，E 处是一个刃位错，并以符号⊥表示。

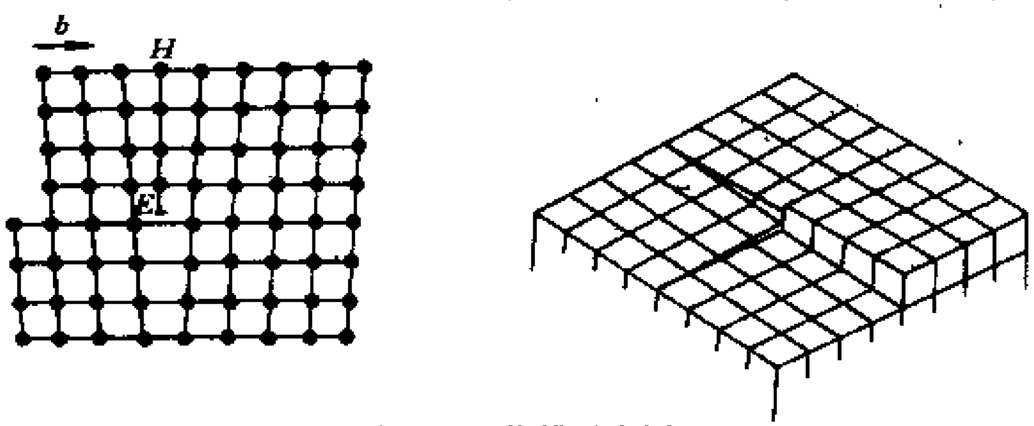


图 8.36　位错示意图

(a) 刃位错；(b) 螺旋位错

当晶体存在螺旋位错时，原来平行晶面就变成好象以单个晶面的螺旋阶梯，在晶体表面出现台阶，如图 8.36（b）所示。

大量事实证明，晶体是存在着位错的，并且可以通过电镜观察到，它影响着晶体的力学、电学、光学等性质，并且直接关系到晶体的生长过程，所以位错是一种普遍存在的晶体缺陷。

（3）表面缺陷

理想晶体应该是无限的，也就是说没有表面存在，但实际晶体

是有限的，晶体表面总是存在的，造成晶体结构周期性在表面中断，使表面原子化合价不饱和，能够吸附其他原子或分子。

近年来用低能电子衍射、俄歇能谱等测试方法，证实了晶体表面存在着台阶面，图 8.37 是固体表面台阶面模型，图上指出一些特殊部位的名称，每一台阶平面称为台面，台阶的竖直面称为阶面，阶面凹进去的部分称为扭折，它包括两个竖面与底面，这个角落可称为“坑角”。台面上用虚线画的部分，表示为台面空位，吸附原子用球形表示。

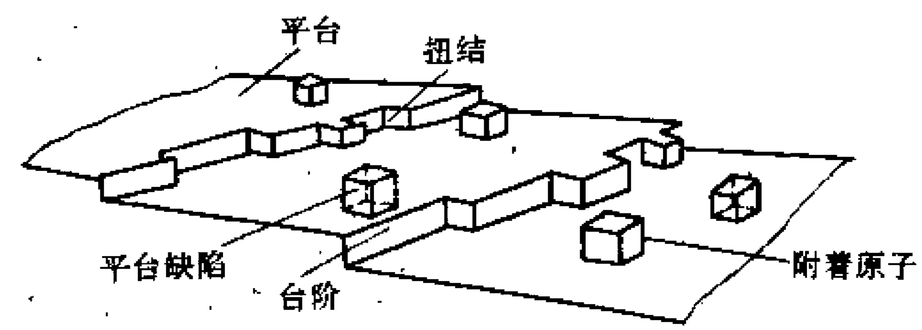


图 8.37　固体表面的模式

实验发现 H_2+D_2 同位素交换生成 HD 的反应，Pt（111）面的阶面比台面的催化活性高几个数量级，据此认为活性中心主要在阶面。由于晶体表面的台面、阶面、扭折以及台面空位处原子的环境不同，原子的不饱和程度不同，因而吸附原子的活化能也不相同，表现出不同的催化活性。它们往往成为催化剂的活性中心。所以研究晶体表面结构及其状态，对认识固体催化剂的催化作用是极为重要的。

3. 单晶体、多晶体、微晶体

有些实际晶体基本上保持结构的周期性，缺陷甚少，这样的晶体称为单晶体。例如石英硅等单晶体。许多实际晶体，由许多取向不同的单晶体小颗粒拼结面成，则叫多晶体，例如由化学反应制得的粉末状晶体。还有一些实际晶体由极微小的单晶体组成，其晶体的棱长只有十几或几十个晶胞的棱长，因面具有比表面高，吸附性

能强，表面活性突出的特点，这样的晶体被称为微晶体，例如炭黑就是石墨微晶，土壤中也含有高岭土微晶等。有人把这类微晶说成是“无定形物质”，严格地讲是不正确的，它们是以微晶状态存在的物质，有明显固定熔点的晶体特征。

十六、基本例题解

(1) 铁在25℃时晶体为体心立方晶胞，边长 $a_0=286.1\text{pm}$ 求铁原子间最近的距离。

解：参见图 8.7 (b)，以体心立方晶胞一个顶点的原子为原点，其坐标为 (000)，体心位置原子的分数坐标为 $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$，此两点为最近的间距离。

$$d=\sqrt{(x_1-x_2)^2\ (y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2}$$

$$d=\sqrt{(\frac{1}{2}-0)^2+(\frac{1}{2}-0)^{\frac{1}{2}}+(\frac{1}{2}-0)^2}\cdot a_0$$

$$=\frac{\sqrt{3}}{2}\times 286.1=247.8\text{pm}$$

(2) 萤石有一面心立方结构，在单位格子中有四个 CaF_2 分子。在25℃时，以 $\lambda=154.2\text{pm}$ X 射线入射(111)面，得衍射角 $\theta=14.18°$ 求单位格子的边长和25℃时 CaF_2 密度。

解：

$$\lambda=2d\sin\theta$$

$$d=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

代入上式经变换得

$$a=\frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2\sin\theta}$$

代入有关数据

$$a=\frac{\sqrt{3}\times 0.1542\times 10^{-9}\text{m}}{2\sin 14.18°}=0.545\times 10^{-9}\text{m}$$

萤石是面心立方晶胞，含有四个 CaF_2 分子

分子量 $M=78.08\times 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

密度 $\rho=\frac{4M}{La^3}$

$$=\frac{4\times 78.08\times 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{6.02\times 10^{23}\text{mol}^{-1}\times (0.5451\times 10^{-9}\text{m})^3}$$

$$=3202\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}=3.202\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

(3) 对于 NaCl 型的 KCl 晶体，已知 $R_{K^+}=133\text{pm}$，$R_{Cl^-}=181\text{pm}$，求晶格能。

解：$R_c=R_{K^+}+R_{Cl^-}=133\text{pm}+181\text{pm}=314\text{pm}=3.14\times 10^{-10}\text{m}$

$$a=1.746\quad m=(9+9)/2=9$$

代入式 (8-7)

$$V=\frac{138.9\times 10^{-9}\times 1.746\times 1\times 1}{3.14\times 10^{-10}}\ (1-\frac{1}{9})$$

$$=686.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(4) 已知 MgO 是配位八面体构型 $[MgO_6]^{10-}$，晶体表面的 Mg、O 原子各有一个 Mg—O 键没有形成，计算 Mg 与 O 原子的过剩电荷。

解：根据鲍林规则，Mg^{2+} 的配位数为 6，化合价为 2，则表面 Mg^{2+} 的过剩电荷为

$$S_i=\frac{2}{\nu}=\frac{2}{6}=0.33e$$

O^{2-} 的价数 $Z_-=|-2|=i\times\frac{1}{3}$　$i=6$ 即 O^{2-} 的配位数为 6，所以表面 O^{2-} 的过剩电荷为

$$S_i=-\frac{2}{6}=-0.33e$$

(5) 金属铯（原子量 133）为立方晶系，体心立方晶胞，利用波长 $\lambda=80\text{pm}$ 的 X 射线测得 (100) 面的一级衍射 $\sin\theta$ 值为 0.133，(a) 计算晶胞边长。(b) 计算金属铯的密度

解：(a) 由式 (8-7)，得

$2d\sin\theta=n\lambda$　已知 $\sin\theta=0.133$，$n=1$，

则 $$d=\frac{\lambda}{2\sin\theta}=\frac{80\times 10^{-12}\text{m}}{2\times 0.133}=300\times 10^{-12}\text{m}$$

$$=300\text{pm}$$

因为是体心立方晶胞，(100) 晶面的面间距为$\frac{1}{2}a_0$，所以

$$a_0=2d=600\text{pm}$$

(b) 如果是体心立方晶胞，晶胞的原子数为 2，故密度

$$\rho=\frac{2\times1.33\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{(600\times10^{-12}\text{m})^3\times6.02\times10^{23}\text{mol}^{-1}}$$

$$=2.05\times10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

习　　题

8.1　写出晶体中可能独立存在的对称元素。

8.2　按等径圆球密堆积方式，计算 A_1 型密堆积晶体的空间利用率（晶胞中球体积与晶胞体积之比）。

8.3　将下列晶体区分为离子晶体、共价晶体、金属晶体和分子晶体。

(a) Ca　(b) CO_2　(c) SiO_2　(d) BaO　(e) N_2　(f) $CsNO_3$

(g) Cs

8.4　铁在 25℃结晶成体心立方晶胞，晶胞边长 $a=286.1$pm，铁原子间最近距离如何？

8.5　在 ZnS、CaF_2、TiO_2 晶胞中每种离子各有多少？

8.6　写出与晶轴相截于(2a、3b、c)；(6a、3b、3c)，(2a、−2b、−3c)的各晶面的 Miller 指数。

8.7　画一个正交晶胞，并指出 (100)，(010)，(001)，(011) 及 (101) 诸面。

8.8　求 (a) 简单立方晶胞，(b) 体心立方晶胞，(c) 面心立方晶胞，(d) 金刚石点阵的晶胞中含有多少个原子？

8.9　铜晶体为边长 361pm 的面心立方点阵，试估计使用 154pmX 射线时，所得到的粉末衍射图案形式，并求铜的密度。

8.10　在 298K，α—Mn 的密度 $\rho=7.40\times10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，单位格子含 $Z=2\times29$Mn 原子，求晶胞边长。

8.11　PdK_αX 射线波长是 58.6pm，则其 X 射线管负极和正极（靶）间的最小电压 V 是多少。

8.12　NaCl 是面心立方晶胞，其密度 $\rho=2163\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，求晶胞的体积是多少？

8.13　萤石有一面心立方点阵形式，单位格子中含有 4 个 CaF_2 分子。在 25℃以 $\lambda=154.2$pm 的 X 射线于 (111) 面发生衍射，衍射角 $\theta=14.18°$，求单位格子边长和 25℃CaF_2 的密度。

8.14　某立方晶胞边长 $a=564$pm，求晶胞 (420) 面间的距离。

8.15　一束 $\lambda=300$pm 的 X 射线，使 $a=500$pm 的简单立方格子 (100) 平面产生衍射光束，问 X 射线的衍射角是多少？

8.16　一简单立方晶胞边长为 470pm，X 射线 $\lambda=154$pm，求 (110) 平面的衍射角。

8.17　金刚石为面心立方晶胞，边长 $a=356.7$pm，若最邻近原子坐标为 (0、0、0) 和 ($\frac{1}{4}$，$\frac{1}{4}$，$\frac{1}{6}$) 求 C—C 键长。

8.18　金属钠晶体具有体心立方晶胞，晶胞参数 $a=0.429$nm，假设钠原子是坚硬球，在晶胞中刚好接触，求钠原子半径及金属钠密度。

8.19　金属银晶体具有面心立方晶胞，晶胞参数 $a=0.4086$nm，用 Cu—K_α 产生的 X 射线，在一组 (111) 面发生衍射，若入射波长 $\lambda=0.15418$nm，求衍射角 θ。

8.20　在 25℃、斜方硫晶胞参数 $a=1.0465$，$b=1.2866$，$c=2.4486$nm，密度 $\rho=2667\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，求单位晶胞硫的原子数。

参 考 文 献

〔1〕周公度，《结构化学基础》，北京大学出版社，1989 年。

〔2〕李世丰，《结构化学》，冶金工业出版社，1984 年。

〔3〕谢有畅、邵美成，《结构化学》，人民教育出版社，1979 年。

〔4〕罗文秀，《结构化学简明教程》，山东大学出版社，1988 年。

〔5〕何福城、朱正和，《结构化学》，人民教育出版社，1979 年。

〔6〕潘道皑、赵成大、郑载兴，《物质结构》，高等教育出版社，1982 年。

〔7〕徐光宪、王祥云，《物质结构》（第二版），高等教育出版社，1987 年。

〔8〕郭用猷，《物质结构基本原理》，高等教育出版社，1985 年。

〔9〕郭敦仁，《量子力学初步》，人民教育出版社，1978 年。

〔10〕张怿慈，《量子力学简明教程》，人民教育出版社，1979 年。

〔11〕刘若庄等，《量子化学基础》，科学出版社，1983 年。

〔12〕杨频、高孝恢，《性能-结构-化学键》，高等教育出版社，1987 年。

〔13〕刘云、张兰英、闫吉昌、李临生，《有机分析》，吉林大学出版社，1992 年。

〔14〕李吕辉、赵长惠，《物理化学》（第三册），高等教育出版社，1986 年。

〔15〕钱逸泰，《结晶化学》，中国科学技术大学出版社，1988 年。

〔16〕W. J. Moore，"Basic Physical Chemistry"，Prentice—Hall，1983。

〔17〕P. W. Atkins，"Physical Chemistry"，2nd ed. ，Oxford University Press，1982。

〔18〕Dekock，R. L. ，Gray H. B. ，"Chemical Structure and Bonding"，Benjamin，1980。

〔19〕Ira N. Levine，"Physical Chemistry" 2nd ed. ，McGraw—Hill，Inc. 1983。

附　　录

表 1　国际原子量表

（1985 年）

元素		原子量	元素		原子量	元素		原子量	元素		原子量
符号	名称		符号	名称		符号	名称		符号	名称	
Ac	锕	[227]	Er	铒	167.26	Mn	锰	54.93805	Ru	钌	101.07
Ag	银	107.8682	Es	锿	[254]	Mo	钼	95.94	S	硫	32.066
Al	铝	26.98154	Eu	铕	151.965	N	氮	14.00674	Sb	锑	121.75
Am	镅	[243]	F	氟	18.99840	Na	钠	22.98977	Sc	钪	44.95591
Ar	氩	39.948	Fe	铁	55.847	Nb	铌	92.90638	Se	硒	78.96
As	砷	74.92159	Fm	镄	[257]	Nd	钕	144.24	Si	硅	28.0855
At	砹	[210]	Fr	钫	[223]	Ne	氖	20.1797	Sm	钐	150.36
Au	金	196.96654	Ga	镓	69.723	Ni	镍	58.69	Sn	锡	118.710
B	硼	10.811	Gd	钆	157.25	No	锘	[254]	Sr	锶	87.62
Ba	钡	137.327	Ge	锗	72.61	Np	镎	237.0482	Ta	钽	180.9479
Be	铍	9.01218	H	氢	1.00794	O	氧	15.9994	Tb	铽	158.92534
Bi	铋	208.98037	He	氦	4.00260	Os	锇	190.2	Te	锝	98.9062
Bk	锫	[247]	Hf	铪	178.49	P	磷	30.97376	Te	碲	127.60
Br	溴	79.904	Hg	汞	200.59	Pa	镤	231.03588	Th	钍	232.0381
C	碳	12.011	Ho	钬	164.93032	Pb	铅	207.2	Ti	钛	47.88
Ca	钙	40.078	I	碘	126.90447	Pd	钯	106.42	Tl	铊	204.3833
Cd	镉	112.411	In	铟	114.82	Pm	钷	[145]	Tm	铥	168.93421
Ce	铈	140.115	Ir	铱	192.22	Po	钋	[~210]	U	铀	238.0289
Cf	锎	[251]	K	钾	39.0983	Pr	镨	140.90765	V	钒	50.9415
Cl	氯	35.4527	Kr	氪	83.80	Pt	铂	195.08	W	钨	183.85
Cm	锔	[247]	La	镧	138.9055	Pu	钚	[244]	Xe	氙	131.29
Co	钴	58.93320	Li	锂	6.941	Ra	镭	226.0254	Y	钇	88.90585
Cr	铬	51.9961	Lr	铹	[257]	Rb	铷	85.4678	Yb	镱	173.04
Cs	铯	132.90543	Lu	镥	174.967	Re	铼	186.207	Zn	锌	65.39
Cu	铜	63.546	Md	钔	[256]	Rh	铑	102.90550	Zr	锆	91.224
Dy	镝	162.50	Mg	镁	24.3050	Rn	氡	[222]			

表 2　基本常数

常数名称	符号	数值	单位
真空中的光速	c	2.9979246×10^{8}	$m\cdot s^{-1}$
真空磁导率常数	μ_0	$4\pi\times10^{-7}$	$J\cdot s^2\cdot C^{-2}\cdot m^{-1}$
真空介电系数	ε_0	8.8541878×10^{-12}	$C^2\cdot J^{-1}\cdot m^{-1}$
质子电荷	e	1.60219×10^{-19}	C
普朗克常数	h	6.62618×10^{-34}	$J\cdot s$
阿伏加德罗常数	L	6.02205×10^{23}	mol^{-1}
电子静止质量	m_e	9.10953×10^{-31}	kg
质子静止质量	m_p	1.67265×10^{-27}	kg
中子静止质量	m_n	1.67495×10^{-27}	kg
波耳半径	a_0	5.291771×10^{-11}	m
波耳磁子	μ_B	9.2741×10^{-24}	$J\cdot T^{-1}$
核磁子	μ_N	5.0508×10^{-27}	$J\cdot T^{-1}$
理想气体摩尔体积（STP）	V_m	22.414×10^{-3}	$m^3\cdot mol^{-1}$
摩尔气体常数	R	8.3144	$J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
玻耳兹曼常数	k	1.38066×10^{-23}	$J\cdot K^{-1}$
法拉第常数	F	9.6485×10^{4}	$C\cdot mol^{-1}$

表 3　能量单位换算

$erg\cdot mol^{-1}$	eV	cm^{-1}	$kJ\cdot mol^{-1}$	$kCal\cdot mol^{-1}$	MHz
1	6.242×10^{11}	5.035×10^{15}	6.023×10^{13}	1.4395×10^{13}	1.509×10^{20}
1.602×10^{-12}	1	8.067×10^{3}	9.649×10^{1}	23.0618	2.418×10^{8}
1.986×10^{-16}	1.240×10^{-4}	1	1.196×10^{-2}	2.8589×10^{-3}	2.998×10^{4}
1.660×10^{-14}	1.036×10^{-2}	8.359×10^{1}	1	23.90	2.506×10^{6}
6.964×10^{-14}	4.3361×10^{-8}	0.3498×10^{-3}	4.184	1	1.048×10^{7}
6.626×10^{-21}	4.136×10^{-9}	3.336×10^{-5}	3.990×10^{-7}	9.542×10^{-7}	1

1Å＝100pm＝10^{-8}cm＝10^{-10}m

1atm＝760mmHg＝$1.01325\times10^{5}N\cdot m^{-2}$（Pa）

1mmHg＝$133.322N\cdot m^{-2}$

1D（Debye）＝3.33564×10^{-30}cm

1erg＝10^{-7}J

1Cal＝4.184J

1N＝10^{5}dyn

表 4　若干物理量的单位

量的名称	单位名称	单位符号
力	牛（顿）	N（$kg\cdot m\cdot s^{-2}$）
能	焦（尔）	J（$N\cdot m$）
功率	瓦（特）	W（$J\cdot s^{-1}$）
电荷量	库（仑）	C（$A\cdot s$）
电位	伏（特）	V（$W\cdot A^{-1}$）
电容	法（拉）	F（$C\cdot V^{-1}$）
电阻	欧（姆）	Ω（$V\cdot A^{-1}$）
频率	赫	Hz（s^{-1}）
磁感应强度	特	T·（$Wb\cdot m^{-2}$）

表 5　字　头

p	pico	10^{-12}	d	deci	10^{-1}
n	nano	10^{-9}	k	kilo	10^{3}
μ	micro	10^{-6}	M	mega	10^{6}
m	milli	10^{-3}	G	giga	10^{9}
c	centi	10^{-2}			